



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# SUPERKONDENZÁTORY S KAPALNÝMI APROTICKÝMI ELEKTROLYTY

LIQUID ELECTROLYTES FOR SUPERCAPACITORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN BILL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2008

# Originál zadání

# LICENČNÍ SMLOUVA

## POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

### 1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Jan Bill  
Bytem: U Rybníka 415, 74101, Nový Jičín - Žilina  
Narozen/a (datum a místo): 14.6.1982, Nový Jičín

(dále jen "autor")

a

### 2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2  
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:  
Ing. Edita Hejátková

(dále jen "nabyvatel")

## Článek 1

### Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Superkondenzátory s kapalnými aprotickými elektrolyty

Vedoucí/školicel VŠKP: doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

Ústav: Ústav mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP: .....

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě - počet exemplářů 1
- elektronické formě - počet exemplářů 1

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

**Článek 2**  
**Udělení licenčního oprávnění**

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
  - ihned po uzavření této smlouvy
  - 1 rok po uzavření této smlouvy
  - 3 roky po uzavření této smlouvy
  - 5 let po uzavření této smlouvy
  - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

**Článek 3**  
**Závěrečná ustanovení**

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: .....

.....

Nabyvatel

.....

Autor

## Abstrakt:

Tato práce se zabývá přípravou kapalných elektrolytu z různých aprotických rozpouštědel s cílem jejich použití jako elektrolytu v elektrochemických superkondenzátorech. Byla vybrána různá aprotická rozpouštědla, kde byly použity soli ve formě  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ . Dále byly proměřeny jejich vlastnosti a vybrán nejvhodnější elektrolyt s ohledem na co největší kapacitu systému. V teoretické části je popsána fyzikální podstata superkondenzátoru a jejich vlastnosti. V této části jsem se také zabýval elektrolyty, jejich dělením a vlastnostmi, které jsou vhodné pro superkondenzátory. V experimentální části jsou popsány postupy pro přípravu vzorku elektrod, elektrolytu a způsoby proměření jejich kapacit.

## Abstract:

This work deals with the preparation of liquid electrolytes from different types of aprotic solvents with the aim of their application as electrolytes in electrochemical supercapacitors. Different sorts of aprotic solvents have been chosen, in which the following forms of salts were used:  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ . In the next part of the work, the properties of these solvents were measured and the best electrolyte, according to the biggest possible capacity of the system, was chosen. In the theoretical part of this work, the physical principle of supercapacitors and their properties are described. It deals with electrolytes, their division and with the properties that are appropriate for supercapacitors. The experimental part of the work describes the process of preparation of the samples of electrodes, electrolytes and the techniques of measuring their capacities.

## Klíčová slova:

Aprotické kapalné elektrolyty, superkondenzátory, cyklická voltametrie, elektrochemická imedanční spektroskopie, elektrická dvojrstva, elektrody.

## Keywords:

Aprotic liquid electrolytes, supercapacitors, cyclic voltametry, electrochemical impedance spectroscopy, electrical double layer, electrodes.

## Bibliografická citace díla:

BILL, J. Superkondenzátory s kapalnými aprotickými elektrolyty. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 55 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

## Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. 5. 2008

.....

## Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci.

## OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>- 8 -</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>- 9 -</b>
2.1 KONDENZÁTORY .....	- 9 -
2.2 ZÁKLADNÍ VZTAHY .....	- 12 -
2.3 SUPERKONDENZÁTORY .....	- 13 -
2.3.1 <i>Princip činnosti</i> .....	- 13 -
2.4 ELEKTROLYTY.....	- 14 -
2.5 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA.....	- 16 -
<b>3 IS - IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE</b> .....	<b>- 19 -</b>
3.1 TEORIE IMPEDANCE.....	- 19 -
3.2 FIRST CIRCLE RC ALGORITHMUS.....	- 20 -
3.3 EKVIVALENTNÍ OBVODY.....	- 21 -
3.4 PRAKTICKÝ VÝPOČET DANÉHO OBVODU.....	- 23 -
3.5 CYKlickÁ VOLTAMETRIE .....	- 30 -
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>- 32 -</b>
4.1 PŘÍPRAVA ELEKTROD S POUŽITÍM TEFLONU JAKO POJIDLA.....	- 32 -
4.2 PŘÍPRAVA KAPALNÉHO ELEKTROLYTU .....	- 32 -
4.3 MĚŘENÍ METODOU CYKlickÉ VOLTAMETRIE .....	- 34 -
4.3.1 <i>Výpočet kapacity</i> .....	- 35 -
4.4 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE .....	- 43 -
<b>5 ZÁVĚR</b> .....	<b>- 50 -</b>
<b>6 POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>- 52 -</b>
<b>7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	<b>- 54 -</b>

# 1 Úvod

Baterie, palivové články, kondenzátory a superkondenzátory jsou všechny zařízení, které uchovávají energii. Baterie a palivové články převádí chemickou energii na elektrickou energii. Kondenzátory se spoléhají na fyzikální rozdělení elektrického náboje pomocí dielektrického media jako jsou polymerní tenké vrstvy nebo oxidové vrstvy. Každý typ těchto zařízení uchovávající energii poskytuje různé kombinace hustoty kapacity a energetické hustoty. Superkondenzátory spoléhají na rozdělení nábojů mezi elektrolytem a elektrodami. Jedině superkondenzátory jsou schopny poskytnout vysokou hustotu kapacity a relativně vysokou hustotu energie. Jsou schopné uchovávat mnohem větší množství energie. Výhodou je také oproti bateriím jejich vysoká rychlost dobití během několika sekund, díky jejich malé vnitřní impedanci. Další výhodou je i jejich vysoká životnost (tisíce cyklů), což je dáno tím že nedochází k chemickým reakcím během akumulace energie jako u baterií. Nevýhodou superkondenzátorů je jejich rychlé vybití, takže se zatím hodí spíše pro krátkodobý provoz.

V této práci jsem se zabýval přípravou různých aprotických elektrolytů ( $C_3H_6O_3$ ,  $C_3H_7NO$ ,  $C_2H_6OS$ ,  $C_4H_6O_3$ ) o molaritě  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , kde byly použity soli ve formě ( $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCLO_4$ ) s cílem jejich využití pro superkondenzátory. Následně byly proměřeny jejich vlastnosti a vybrán aprotický elektrolyt s ohledem na co největší kapacitu systému.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Kondenzátory

Kondenzátor je součástka, která slouží k hromadění elektrických nábojů (elektrické energie) skládá ze dvou vodivých desek (*elektrod*) oddělených dielektrikem. Na každou z desek se přivádí elektrické náboje opačné polarity, které se vzájemně přitahují elektrickou silou. Dielektrikum mezi deskami nedovolí, aby částice s nábojem přešly k sobě, a tím došlo k *neutralizaci* (vzájemnému vyrušení elektrických nábojů). Přitom dielektrikum svou polarizací zmenšuje elektrické pole nábojů na deskách a umožňuje tak umístění většího množství náboje na deskách. Mějme deskový kondenzátor, který je tvořen dvěma rovnoběžnými vodiči ve vzdálenosti  $d$  a rovnoběžné vodiče mající obsah  $S$ . Na plochách rovnoběžných vodičů se nacházejí elektrické náboje, mající stejnou velikost, ale opačné znaménko. Pokud tedy mluvíme o náboji na kondenzátoru, myslí se tím absolutní hodnota náboje na jedné z jeho elektrod a ne součet jeho celkového náboje na obou elektrodách, který je roven nule. Pokud mezi oběma elektrodami nabitého kondenzátoru existuje potenciálový rozdíl (čili je na kondenzátor přiloženo napětí), můžeme tento děj vyjádřit vztahem :

$$C = \frac{Q}{U_{12}} = \frac{Q}{\varphi_1 - \varphi_2} \quad [F] \quad (1)$$

v němž  $\varphi_1 - \varphi_2$  je rozdíl potenciálů, kde  $\varphi_1 > \varphi_2$ .

Čili na desku kondenzátoru s kapacitou  $C$  se vejde elektrický náboj  $Q = C \cdot U$ , kde  $U$  je elektrické napětí mezi deskami kondenzátoru. Jednotkou kapacity je  $[F]$  Farad.

$$F(\text{farad}) = \frac{C(\text{coulomb})}{V(\text{volt})} \quad (2)$$

Kapacita kondenzátoru je určena rozměrem, tvarem a vzájemnou polohou vodičů.

Ideálním kondenzátorem má v ideálním případě protékat proud, který je úměrný časové derivaci napětí na jeho svorkách, nezávisle na pracovních podmínkách a fyzikálních parametrech okolního prostředí. V případě, že je ideální kondenzátor zapojen v obvodu střídavého proudu, je mezi jeho svorkovým napětím a protékajícím proudem fázová posuv  $\pi/2$ , napětí je zpožděno za proudem.

Vlastnosti kondenzátoru, do značné míry nezávislé na jeho druhu, lze popsat následujícími parametry:

-velikost kapacity (její jmenovitá hodnota a tolerance)

- teplotní závislost kapacity
- napěťová závislost kapacity
- izolační odpor (zbytkový proud) kondenzátoru
- ztrátový činitel kondenzátoru
- kmitočtová závislost kapacity (impedance kondenzátoru)
- maximální provozní napětí kondenzátoru
- maximální provozní proud kondenzátorem
- maximální výkon kondenzátoru
- stárnutí kondenzátorů (časová změna parametrů)

Kondenzátory fungující jako elektrotechnické součástky jsou vyráběny v mnoha druzích. Podle tvaru lze rozlišit kondenzátory deskové, válcové, kulové, svitkové (svinutý dlouhý vodivý pás oddělený izolantem). Podle použitého *dielektrika* se kondenzátory dělí na vzduchové, papírové (často papír napuštěný voskem), elektrolytické (dielektrikem je tenká oxidační vrstva na jedné z elektrod, druhou elektrodu tvoří samotný elektrolyt, keramické, skleněné, hliníkové, tantalové).

- a) Vzduchové kondenzátory - mají malou kapacita, dnes se nepoužívají.
- b) Papírové kondenzátory - jsou tvořeny dvěma hliníkovými fóliemi, oddělenými speciálním kondenzátorovým papírem. Jedná se ale o kondenzátory olejové, neboť papír je pouze nosičem, napuštěným vlastním dielektrikem – speciálním olejem. Relativní permitivita se pohybuje okolo hodnot  $\epsilon_r = 4$  až 7. Obecně špatnou vlastností papírových kondenzátorů je navlhavost, která časem zhoršuje vlastnosti dielektrika a potýkají s velkou parazitní indukčností.
- c) Metalizované kondenzátory - mají elektrody zhotovené z kondenzátorového papíru, který je na obou stranách pokryt hliníkovou vrstvou. Výhodou jsou menší rozměry i hmotnost.
- d) Slídové kondenzátory - mají elektrody zhotoveny napařením nebo nastříkáním stříbrné vrstvy na tenké destičky z jakostní slídy. Jednotlivé destičky jsou spojeny paralelně, aby se dosáhlo dostatečné kapacity. Slídové kondenzátory vynikají malými ztrátami, velikou časovou i teplotní stabilitou kapacity a úzkými tolerancemi. Nevýhodou je velikost kapacity, neboť dielektrická konstanta slídy je malá.

- e) Plastové kondenzátory – se vyznačují velkou elektrickou pevností, malým ztrátovým činitelem, velkým izolačním odporem (až 500 GΩ), ale jejich kapacita je nestálá vzhledem k teplotě. Jsou konstrukčně podobné kondenzátorům s papírovým dielektrikem. Místo papírového kondenzátoru je použita fólie o tloušťce 5 – 20 μm např. z polystyrénu, terylénu nebo teflonu.
- f) Keramické kondenzátory - teplotně stálé - nahradily slídkové kondenzátory, stálá ale menší kapacita řádově 1pF až 100pF. Mají dielektrikum ze speciální keramiky s velkou permitivitou a malými dielektrickými ztrátami. Keramická hmota je ve tvaru fólií, destiček (nemají vývody a pájí se přímo do desek plošných spojů) nebo trubiček (tvořeny zvenku i zevnitř postříbřenou trubičkou). Keramická hmota se obvykle označuje jako hmota typ I, II a III.

**typ I** – průběh náboje na napětí je lineární s velikostí permitivity pohybující se okolo  $\epsilon_r = 7 \div 150$ . Hlavní složkou dielektrika je oxid titaničitý, utilit, stabilit, negotit.

**typ II** – má nelineární průběh náboje na napětí s velkou hodnotou permitivity  $\epsilon_r = 900 \div 1200$ .

**typ III** – se používají materiály polovodičového charakteru.

Na povrchu těchto součástek jsou napařeny elektrody, na které jsou připájeny vývody. Povrch je chráněn vrstvou tmelu.

- g) Elektrolytické kondenzátory - od klasických kondenzátorů se liší elektrolytický kondenzátor tím, že jednu elektrodu (katodu) nevytvoří kovový polep, ale vodivý elektrolyt. Elektrolyt bývá ve formě pasty, kapalný nebo suchý. Přívod k němu tvoří buď katodová fólie (u hliníkových kondenzátorů) nebo kovový obal či grafitový povlak u kondenzátorů tantalových. Dielektrikum tvoří oxidová vrstva, která se vytvoří anodickou oxidací anodové elektrody působením elektrického proudu, je-li elektroda obklopena vhodným elektrolytem. Důležitou funkcí elektrolytu je (kromě zabezpečení kontaktu s dielektrikem ze strany katody) také regenerace oxidové vrstvy (je zdrojem potřebného kyslíku). Anodová elektroda je buď z hliníkové nebo tantalové fólie. Její povrch je před oxidací zvláštním postupem leptán, takže se dosahuje několikanásobného zvětšení povrchu. Anodová a katodová fólie jsou od sebe odděleny speciálním papírem velké nasáklivosti, který slouží jako zásobník elektrolytu, a dále zabraňuje zkratu mezi anodou a katodou a zaručuje i nutnou napěťovou pevnost. Tantalové kondenzátory mají v porovnání s hliníkovými menší rozměry, menší ztráty při vyšších kmitočtech, lepší časovou i teplotní stabilitu kapacity; mají však nižší povolené napětí. Důležitým provozním parametrem elektrolytických kondenzátorů je

tzv. zbytkový proud, který kondenzátorem protéká i při delším připojení na stejnosměrné napětí. Jeho hodnotu lze považovat za měřítko kvality kondenzátoru. Maximální přípustné hodnoty zbytkového proudu v závislosti na hodnotě kapacity a napětí uvádí výrobce v katalogu. Průchod zbytkového proudu je potřebný pro udržování a regeneraci dostatečné tloušťky dielektrické oxidové vrstvy. Z výše uvedených důvodů nelze měnit polaritu stejnosměrného napětí na kondenzátoru (tj. kladný pól na kladnou anodovou fólii a záporný pól na fólii katodovou). Přepólování má za následek tak velký vývin plynu uvnitř kondenzátoru, že může dojít k explozi.

Výrobce pro každý typ kondenzátoru udává jmenovité napětí, na něž je kondenzátor konstruován a podle něhož je označen. S rostoucí teplotou je nutno provozní napětí snížit (výrobce obvykle udává v katalogu graf). Dále výrobce udává izolační odpor kondenzátoru, což je odpor zajištěný při měření stejnosměrným proudem mezi vývody kondenzátoru při dané teplotě a kmitočtu. Ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$ , udávaný pro jednotlivé typy kondenzátorů v katalogu, vystihuje skutečnost, že střídavý proud protékající kondenzátorem nepředbíhá napětí o  $90^\circ$ , ale o úhel  $(90^\circ - \delta)$ . Závisí na materiálu dielektrika, pracovním kmitočtu a provozní teplotě. Nejmenší  $\text{tg } \delta$  mají kondenzátory vzduchové (řádově  $10^{-6}$  při desítkách MHz a teplotách několik desítek  $^\circ\text{C}$ ), největší vykazují hliníkové elektrolytické kondenzátory (kolem 0,1 až 0,5 při desítkách Hz a teplotách okolo  $20^\circ\text{C}$ ).

## 2.2 Základní vztahy

Máme-li proměnou kapacitu, je využíván výraz:

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad [\text{F}] \quad (3)$$

Elektrické pole  $E$  [V/m] vytvořené mezi elektrodami je úměrné hustotě náboje

$$E = \frac{U}{d} \quad [\text{V}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (4)$$

Jestliže uvažujeme kapacitu závislou na geometrických rozměrech kondenzátoru a permitivitě materiálu umístěného mezi elektrodami, dostaneme

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad [\text{F}] \quad (5)$$

kde  $\varepsilon_r$  je permitivita materiálu dielektrika,  $S$  [ $\text{m}^2$ ] je plocha elektrod.

( $\varepsilon_r = 1$  pro vakuum,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua  $\varepsilon_0 = 8.89 \cdot 10^{-12}$  F/m)

$$E = \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2}CU^2 \quad [\text{J}] \quad (6)$$

kde  $U$  je napětí,  $Q$  je nahromaděný náboj,  $C$  je kapacita a  $E$  je nahromaděná elektrostatická energie.

## 2.3 Superkondenzátory

Jsou kondenzátory, které dosahují obrovských kapacit řádově až  $10^3$  F. V superkapacitoru je možno uchovat řádově 10 krát větší hodnotu energie, než v běžném kondenzátoru. Hodnota vnitřního odporu je malá, což umožňuje rychlé vybití a špičkový výkon dodaný superkapacitorem dosahující hodnot řádově kW na 1kg hmotnosti superkondenzátoru.

### 2.3.1 Princip činnosti

Klasické kondenzátory využívají elektrickou polarizaci dielektrika umístěného mezi dvěma vodiči. I elektrolytický kondenzátor využívá polarizaci dielektrika, kde dielektrikum má formu tenké vrstvy oxidu hlinitého, elektrody jsou hliníkový substrát a elektrolyt, do něhož je vložena kovová elektroda. Podobně jsou i sestaveny kondenzátory tantalové.

Elektrochemické superkondenzátory se od dosud známých kondenzátorů liší ve svém principu. Elektrický náboj v nich není vázán polarizací atomů či molekul dielektrika, ale přesunem nabitých částic – iontů – v elektrolytu nebo elektrochemickou reakcí povrchu elektrody. Podle toho rozdělujeme tyto kondenzátory do dvou skupin. Na kondenzátory založené na vlastnostech elektrické dvojvrstvy a kondenzátory založené na změně a tvorbě složení povrchové vrstvy na elektrodě. V mé práci se zabývám převážně prvním zmíněným druhem kondenzátoru a proto se nebudu zmiňovat podstatu druhého typu.

a) Kondenzátory založené na principu elektrické dvojvrstvy, EDLC(electric double-layer capacitance)

Máme elektrodu ponořenou do roztoku elektrolytu, tedy do roztoku vhodné soli. Vložíme-li mezi tuto elektrodu a elektrolyt napětí(ve skutečnosti mezi dvě elektrody v roztoku) začnou se přemisťovat kladné a záporné ionty v elektrolytu. Dojde ke vzniku oblasti s prostorovým nábojem. Matematický popis tohoto prostorového náboje je podobný jako pro popis polovodičových přechodů P-N nebo Schottkyho přechodu kov-polovodič. Vzhledem k řádově vyšší koncentraci nosičů náboje je také kapacita tohoto prostorového náboje řádově vyšší. Jejich tvorba a zánik je čistě fyzikální proces (za předpokladu že kov a elektrolyt nejsou schopny elektrochemické reakce), který není svázán žádnou přestavbou

chemických vazeb nebo sloučenin a je proto dokonale vratný. Jestliže máme materiál s velkým měrným povrchem jako například inertní uhlík, kde se jeho měrný povrch dosahuje hodnot až  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  získáme tak superkondenzátor, který má obrovskou kapacitu. Velkou nevýhodou těchto superkondenzátorů je jejich nízké přípustné napětí. Ve vodě jsme omezeni napětím okolo 1.1 až 1.2 V. Při překročení nastane rozklad vody na plynný vodík a kyslík. Rozpouštědla, která jsou používána u superkondenzátorů jsou organická a dovolují nám zvýšit napětí až na 2.3 – 2.6 V. Elektrochemický kondenzátor je tvořen dvěma elektrodami obsahující dostatečné množství uhlíku s vysokým měrným povrchem a vhodným elektrolytem.

## 2.4 Elektrolyty

Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud. V tomto případě je proud přenášen elektricky nabitými částicemi zvanými ionty. Jejich pohybem tedy dochází k přenosu hmoty a chemickým změnám v elektrolytu. Podstata jejich vodivosti je jiná než u kovů. Kovové vodiče se průchodem elektrického proudu nemění a nazývají se vodiče první třídy a jejich odpor s rostoucí teplotou stoupá. Elektrolyty se průchodem elektrického proudu rozkládají a nazývají se vodiče druhé třídy a u nich naopak s rostoucí teplotou odpor klesá. Mezi elektrolyty řadíme kyseliny, zásady a soli.

Disociace je děj, při kterém dochází k rozštěpení vazeb v různých látkách a ke vzniku volných iontů. Je tedy nezbytná pro zvýšení vodivosti elektrolytů. Čím lépe elektrolyty disociují, tím více jsou elektrolyty vodivé, ale u koncentrovanějších silných elektrolytů se vlivem elektrostatických sil iontová pohyblivost zmenší, jako by se v něm nacházelo méně iontů. Pomocí stupně disociace dělíme elektrolyty do 3 hlavních skupin.

- 1) Silné elektrolyty  $\alpha > 30\%$
- 2) Středně silné elektrolyty  $2 < \alpha < 30\%$
- 3) Slabé elektrolyty  $\alpha < 2\%$

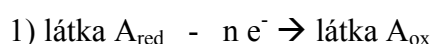
Stupeň disociace je poměr počtu disociovaných molekul látky, k jejich celkovému počtu ve vodném roztoku a označuje se písmenem  $\alpha$ . U slabých elektrolytů dochází k disociaci sloučenin pouze částečně, ale u silných elektrolytů jsou roztoky prakticky úplně ionizované. Mezi slabé elektrolyty patří slabé organické zásady, anorganické kyseliny a zásady a většina organických kyselin. Mezi silné elektrolyty patří převážná většina solí, silné zásady a kyseliny. V roztocích elektrolytů mohou navzájem mezi ionty vznikat reakce. Pro jediný elektrolyt se jedná o vyrovnání koncentrace mezi takzvanou disociovanou a nedisociovanou formou. Pokud vytvoříme roztok o dvou a více elektrolytech, může dojít k interakci mezi

ionty a docházet tak ke vzniku nových rovnovah mezi jednotlivými složkami v elektrolytu. Případně si ionty mohou navzájem vyměňovat elektrony v oxidoredukčních reakcích.

Inotové reakce z hlediska charakteru rozdělujeme do 3 skupin: protolytické (acidobazické), srážecí, komplexotvorné a redoxní. U protolytických reakcí dochází k výměně protonu a probíhají v roztocích mezi kyselinami a zásadami. Schopnost dané látky odštěpovat protony, se projeví pouze v prostředí, které je ochotno přijmout proton. A to samé platí u vlastnosti báze(zásady), které se projeví jen u látek(kyselin) se schopností odštěpovat elektron. Látky, které mají schopnost jak přijímat protony, tak uvolňovat elektrony, tedy vykazují vlastnosti báze i kyseliny, se nazývají amfiprotní. Vhodnou volbou rozpouštědla lze ovlivnit disociaci látek, v jednom typu rozpouštědla se může chovat jako kyselina a v druhém jako báze.

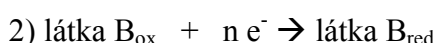
Srážecí reakce v elektrolytech nastávají tehdy, když po přidání určitého množství rozpouštědla nastane v elektrolytu situace, že určité množství přidávané látky zůstává nerozpuštěno. Množství rozpuštěné látky a tedy i množství iontů uvolněných do roztoku je limitováno rozpustností daného elektrolytu.

Při komplexotvorných reakcích vzniká částice buďto kationt nebo aniont a výsledný náboj částice je dán součtem celkového náboje, které tuto částici tvoří. U oxidačních reakcí dochází k tzv. oxidaci a redukci, kdy dochází k odevzdávání nebo přibírání elektronů. Pokud látka oxiduje (atom, molekula, iont), odevzdává elektron a zvyšuje své oxidační číslo. Naopak je tomu u redukce, kdy látka elektron přibírá a její oxidační číslo se snižuje. Proces oxidace je vystižen schématem: [1]

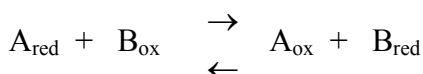


Tento děj probíhá jen tehdy, pokud je přítomná další látka B, která uvolněné elektrony přijme.

Proces redukce je vyjádřen schématem:



Oxidační a redukční procesy probíhají vždy současně. Pokud se nějaká látka v soustavě oxiduje, jiná látka se v téže soustavě musí redukovat. Výsledný oxidačně redukční děj lze popsat schématem:



V případě přípravy kapalných elektrolytů pro superkondenzátory bylo nutné rozpustit dané soli ve vhodných organických rozpouštědlech. Takové rozpouštědlo muselo být aprotické, to znamená, že není schopno poskytnout vodík, ale může jej obsahovat ve své molekule. Musí mít dostatečnou tepelnou stálost a chemickou odolnost. Takový elektrolyt nám dovolí

dosáhnout vyššího napětí, než dojde k disociaci. Relativní permitivita také úzce souvisí se štěpením vazeb v látkách a s vzrůstající relativní permitivitou roste stupeň disociace.

## 2.5 Elektrická dvojvrstva

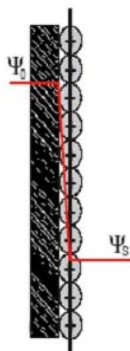
Elektrická dvojvrstva vzniká mezi elektrolytem a povrchem tuhé látky (např: elektrodou). Je to tedy oblast prostorového náboje skládající se ze dvou opačně nabitých vrstev. První vrstvu tvoří nabitý povrch tuhé látky, k níž jsou elektrostatickými silami a také adsorpčními silami přitahovány ionty elektrolytu opačného znaménka. V prostorové oblasti blízko povrchu elektrody vzniká potenciálový rozdíl, který je vyvolán kladnými a zápornými ionty (kationy a anionty) nerovnoměrným rozložením v daném roztoku blízko povrchu pevné látky. Pro popis tohoto jevu byly vytvořeny různé modely elektrické dvojvrstvy (Helmholtzův, Gouyův-Chapmanův, Sternův, BDM model).

### Helmholtzův model (1879)

První model vznikl roku 1879 podle teorie Helmholtze a Perrina. Podle této teorie si můžeme elektrickou dvojvrstvu představit jako deskový kondenzátor. Jedna deska je přímo spojena s povrchem elektrody a druhá část je v kapalině. Jak je vidět na obrázku č.1 vrstva tvořená kationy je velice blízko povrchu pevné látky a potenciál dvojvrstvy tohoto modelu prudce klesá. Tento model byl vytvořen pro popis systému s vysokými koncentracemi elektrolytů. Kapacita takové dvojvrstvy je dána rovnicí: [2]

$$\frac{C}{A} = \frac{\varepsilon}{4 \cdot \mu \cdot \delta} \quad (7)$$

, kde  $C$  [F] je kapacita,  $A$  [ $\text{m}^2$ ] je povrch tuhé látky,  $\varepsilon$  je relativní dielektrická konstanta elektrolytu mezi dvěma vrstvami, a  $\delta$  je vzdálenost od povrchu elektrody do středu iontu.



**Obr. 1:** Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy ( $\Psi_0$  – velikost potenciálu na povrchu pevné fáze,  $\Psi_s$  – velikost potenciálu ve středu iontu na povrchu pevné fáze).

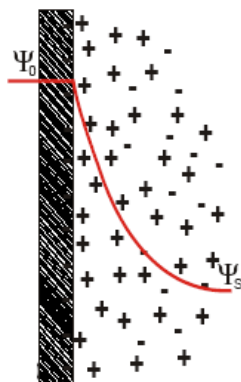


## Gouyův-Chapmanův model (1910-1913)

Tento model vznikl v letech 1910 až 1913 a byl vytvořen nezávisle na sobě dvěma pány Guy a Chapman. Tento model se liší od předešlého především tím, že vzniklá dvojvrstva není tvořena jen jednou vrstvou iontů uspořádaných těsně vedle sebe. Tento model bere v úvahu jak koncentraci elektrolytu, tak tepelný pohyb iontů v roztoku.

Strukturu dané dvojvrstvy si můžeme představit tak, že se skládá z iontů blízko mezifázového povrchu a z iontů rozptýlených v kapalně fázi v určité vzdálenosti od povrchu elektrody. Elektrické pole tedy přitahuje opačné inoty k povrchu tuhé látky a naproti tomu tepelný pohyb iontu v roztoku, jenž má za důsledek tyto ionty rozptýlit v kapalně látce. Jak je vidět na obrázku č.2, čím více se vzdalujeme od povrchu tuhé látky, tím více se uplatní tepelný pohyb iontů a jejich rozptýlení v kapalině. V bezprostřední blízkosti mezifázového rozhraní převládá elektrické pole. Dochází tedy ke snižování koncentrace protiontů. V kapalině se ovšem nacházejí i inoty stejného znaménka jako mají inoty v blízkosti povrchu elektrody, ty jsou ovšem odpuzovány, již vzniklou vrstvou protiontů. Rozdělení koncentrací kationtů a aniontů od daného rozhraní tedy určuje průběh potenciálu mezi kapalinou a pevnou látkou.

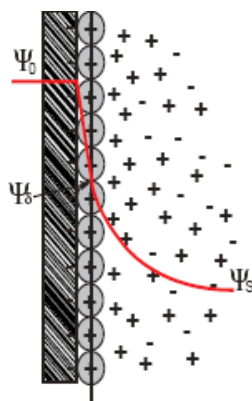
Jak je vidět na obrázku č.2, od rozhraní tuhé látky do určité vzdálenosti potenciál neklesá lineárně, má exponenciální charakter. V místech, kde je pokles křivky prudší, se nachází více kompenzujících protiontů. V místě, kde pokles není tak prudký (ve větší vzdálenosti od povrchu) je těchto protiontů málo.



**Obr.2:** Gouyův-Chapmanův model elektrické dvojvrstvy ( $\Psi_0$  – velikost potenciálu na povrchu pevné fáze,  $\Psi_0$  – velikost potenciálu ve vzdálenosti od povrchu pevné fáze).

### Sternův, Grahamův model(1924)

Tento model vznikl v roce 1924. Bral v potaz nejen vlastnosti, které byly řečeny u Gouyůva-Chapmanova modelu, ale také skutečnost, že velikost iontu je dána určitým rozměrem, specifickým pro daný iont. To znamená, že jejich středy se nemohou přiblížit k povrchu tuhé fáze(elektrodě) blíže, než je vzdálenost poloviny velikosti daného iontu(poloměr iontu). Tento model bral navědomí skutečnost, že zde existovaly neelektronové interakce iontů s povrchem tuhé fáze, které se uplatňují jen ve velmi malých vzdálenostech od povrchu. Příčinou těchto jevů byly molekulové síly. Stern rozdělil elektrolytickou dvojvrstvu na dvě části. V první vrstvě jsou ionty přitahovány k povrchu jak elektrostatickými tak adsorpčními silami. Tato vrstva se nachází v těsné blízkosti tuhé fáze a její šířka se pohybuje okolo 1 až 2 molekulových průměrů. Tyto protionty tak vytváří plochý kondenzátor o určité tloušťce. V této vrstvě dochází opět k prudkému poklesu elektrického potenciálu, jak je vidět na obrázku č.3. Tato první vrstva se nazývá Sternova vrstva ovšem někteří autoři ji nazývají Grahamova nebo adsorpční. Důvod je ten, že Graham rozdělil původní Sternův model na dvě oblasti.



**Obr.3:** Sternův, Grahamův model elektrické dvojvrstvy ( $\psi_0$  – velikost potenciálu na povrchu pevné fáze,  $\psi_\sigma$  – je hodnota potenciálu ve středu iontu na povrchu pevné fáze,  $\psi_s$  – velikost potenciálu ve vzdálenosti od povrchu pevné fáze).

Dále od této vrstvy se nachází oblast prostorového náboje, jejichž koncentrace je určena tepelným pohybem iontů a velikostí vzdálenosti od 1 vrstvy. Platí zde stejné principy jako u modelu dvojvrstvy Gouyho a Chapmana. Tato vrstva se nazývá difúzní vrstva . Je to oblast, kde dochází k pozvolnému poklesu elektrického potenciálu Celkový potenciálový náboj se tak skládá z náboje, který můžeme pokládat za desky kondenzátoru a z poklesu potenciálu v difúzní vrstvě.

### 3 IS - impedanční spektroskopie

Je relativně nová účinná metoda charakterizující mnoho z elektrických vlastností materiálů a jejich propojení s elektricky nabíjejícími se elektrodami. Může být použita k prozkoumání dynamických jevů vázaných nebo volných nábojů v objemu nebo na ploše jakéhokoliv druhu pevného nebo kapalného materiálu: iontový, polovodičový, elektrono-iontový materiál, dokonce i izolant.

Pojem elektrická impedance byl poprvé představen Oliver Heavisidem v roce 1880 a brzo poté vylepšen A.E.Kennelly a zejména C.P. Steinmetz v oblasti vektorových grafů a komplexní reprezentaci impedance. Impedance je název, který v sobě zahrnuje mnohem větší oblast, než resistance, protože bere v úvahu fázové rozdíly. Impedanční spektroskopie je pouze určitou větví této oblasti. Metoda měření spočívá v tom, že AC napětí o velmi malé amplitudě, která obvykle bývá v rozsahu 5 – 10 mV, na různých frekvencích, je aplikováno na daný systém a měří se proudová odezva.

#### 3.1 Teorie impedance

Amplituda a směr rovinného vektoru v systému, může být vyjádřena:[3]

$$Z = a + jb \quad (1)$$

kde  $j$  je imaginární číslo, které se dá vyjádřit následujícím vztahem:

$$j = \sqrt{-1} = \exp\left(\frac{j \cdot \pi}{2}\right) \quad (2)$$

Tento vztah signalizuje rotaci vektoru v protisměru hodinových ručiček vzhledem k ose  $x$ . Reálná část  $Z$ , je ve směru reálné osy  $x$  a imaginární část  $b$  je ve směru osy  $y$ . Impedance  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  je vektor a může být zobrazen v pravoúhlých souřadnicích nebo v polárních souřadnicích, kde:

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cdot \cos(\theta) \quad (3)$$

je reálná část a

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \cdot \sin(\theta) \quad (4)$$

je imaginární část.

Úhel, který svírá vektor  $|Z|$  s osou  $x$  je roven:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad [\text{rad}] \quad (5)$$

kde

$$|Z| = \left[ (Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{0.5} \quad (6)$$

V polárním tvaru může být  $Z$  vyjádřeno jako:

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j \cdot \theta) \quad (7)$$

Pokud je úhel  $\theta$  definován jako:

$$\theta = -\tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad [\text{rad}] \quad (8)$$

Je negativní znaménko záměrně přidáno, aby  $Z''$  bylo negativní zatímco  $Z'$  zůstává kladné. Impedance je komplexní veličina a je pouze reálná, když  $\theta = 0$ .

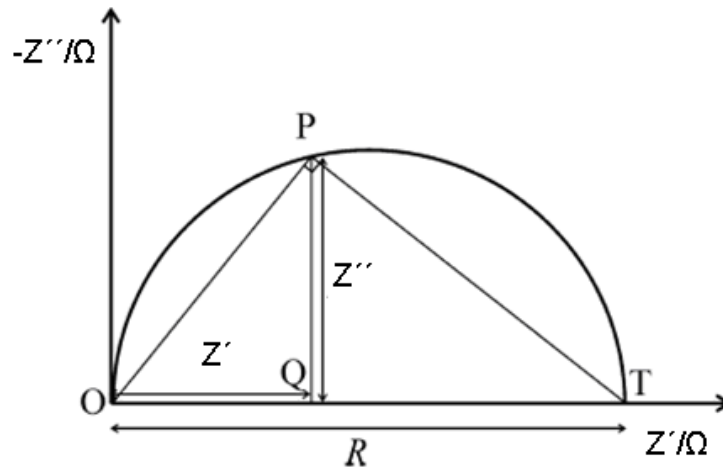
Pak

$$Z(\omega) = Z'(\omega) \quad (9)$$

a vyjadřuje čistě odporový charakter. V tomto případě je impedance na frekvenci nezávislá.

### 3.2 First Circle RC algoritmus

Tento algoritmus byl vyvinut k výpočtu odporu elektrolytu ze změřené impedance na frekvencích okolo 1kHz. Využívá myšlenku, že průměr kružnice umístěné na horizontální ose a procházející počátkem, může být spočten geometricky, jestliže souřadnice daného bodu jsou známy.



**Obr.4:** First Circle Algoritmus

Velikost paralelního odporu je dána poloměrem polokruhu v semicircle geometrii. Jestliže experimentálně použijeme imaginární hodnoty impedance  $Z'$  a  $Z''$  na dané frekvenci (v bodě P), hodnoty odporu (R) a kapacity (C), pro tento případ můžou být vypočítány pomocí následujících vzorců. [4]

$$R = \frac{(Z')^2 + (Z'')^2}{Z'} \quad (10)$$

$$C = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{top} \cdot R} \quad (11)$$

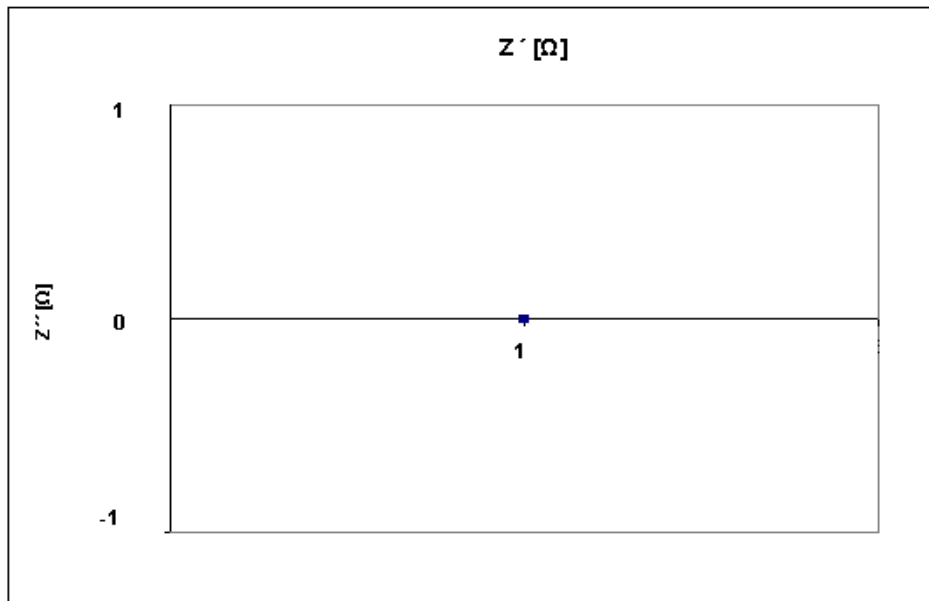
, kde  $f_{top}$  je frekvence ve středu kruhu. Ačkoliv zde můžeme vypočítat kapacitu, není tento vzoreček použitelný, protože parametr  $f_{top}$ , který je vyžadován pro výpočet kapacity je znám pouze přibližně a charakteristika reálného porézního elektrolytu má ještě difúzní část, která výslednou kapacitu výrazně změní.

### 3.3 Ekvivalentní obvody

Rovnice č.12 ukazuje vztah impedance, která má pouze odporový charakter. Jak již bylo řečeno úhel, který svírá  $|Z|$  s osou x je nulový.

$$Z_R = R \quad (12)$$

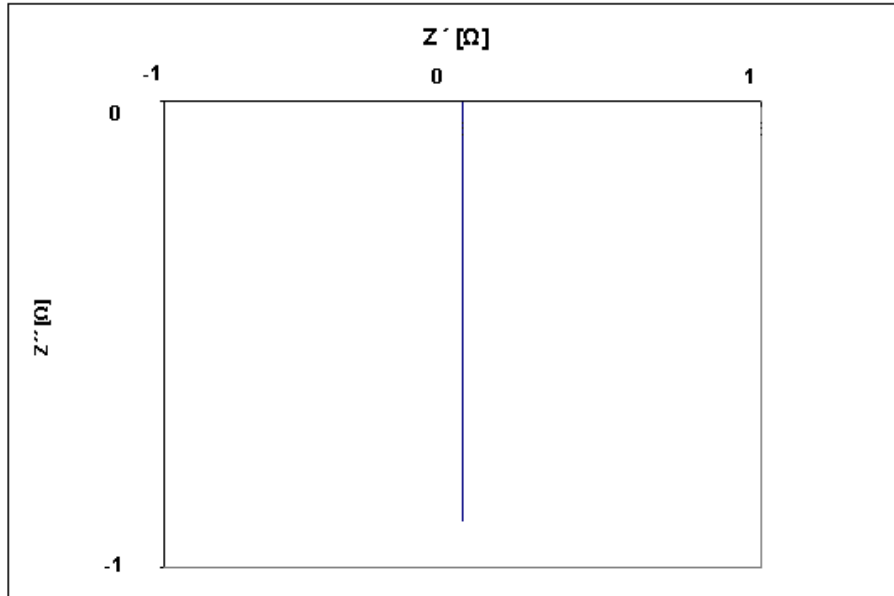
V Nyquistově rovině se odpor zobrazí pouze jako bod na reálné ose x.



**Obr.5:**Reprezentace impedance, která má pouze odporový charakter.

Rovnice č.13 vyjadřuje impedanci, která má pouze kapacitní charakter.

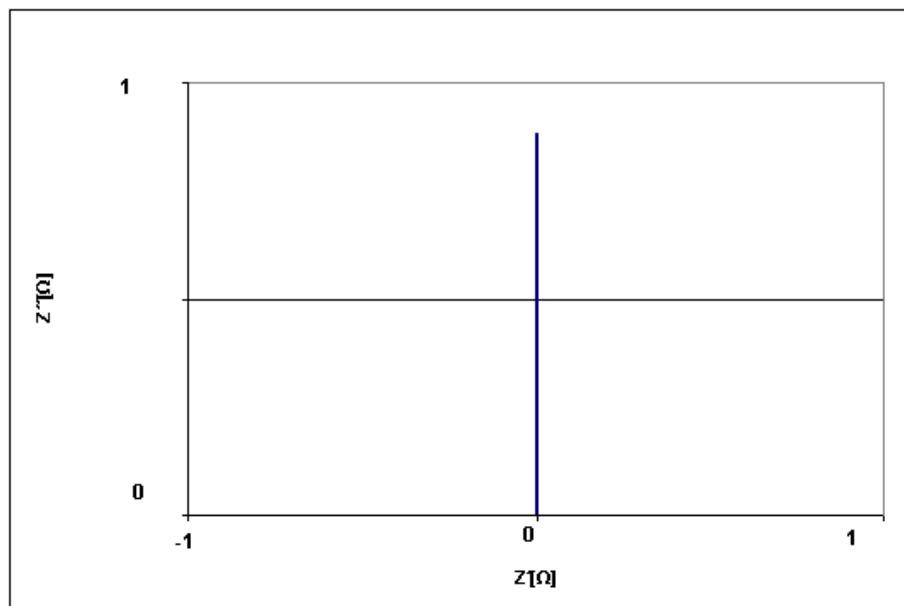
$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (13)$$



**Obr.6:** Reprezentace impedance kapacitního charakteru

Rovnice č.14 vyjadřuje impedanci, která má indukční charakter, kde L je indukčnost. Jak je vidět na obrázku, její velikost je rovna kladné imaginární hodnotě..

$$Z_L = j \cdot \omega \cdot L \quad (14)$$



**Obr.7:** Reprezentace impedance indukčního charakteru

### 3.4 Praktický výpočet daného obvodu

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, ve které je malý AC signál aplikován na elektrody a výsledný proud měříme. Měříme-li proud-čas, napětí-čas, abychom získali impedanci při různých frekvencích. Impedance je pojem popisující AC ekvivalenci DC rezistance. DC signál můžeme vyjádřit pomocí Ohmova zákona:

$$U = I \cdot R \quad (15)$$

Pro AC signál lze napsat rovnici:

$$U = I \cdot Z \quad (16)$$

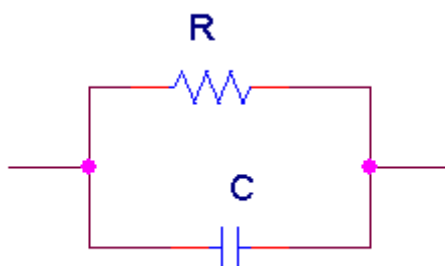
kde  $Z$  je impedance obvodu. Impedance obvodu není konstantní ale mění se s frekvencí  $f$  [Hz] použitého signálu. Sinusový signál může být popsán rovnicí:

$$V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (17)$$

kde úhlová frekvence  $\omega$  [ $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (18)$$

Vezměme v potaz obvod na obrázku č.8



Obr.8: Testovaný obvod

Když daný signál prochází obvodem, který se skládá z paralelně zapojeného rezistoru a kapacitoru lze proud procházející obvodem vyjádřit rovnicí.

$$I(t) = \frac{V}{R_1} + C \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{V_0}{R_1} \cdot \sin(\omega \cdot t) + V_0 \cdot \omega \cdot C \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (19)$$

Jak je vidět daná rovnice se skládá ze dvou částí. První výraz je ve fázi s aplikovaným napětím. Druhý výraz je pootočen o úhel  $90^\circ$  oproti aplikovanému napětí. Amplituda těchto dvou výrazů je úměrná k amplitudě aplikovaného napětí  $V_0$  a nepřímo úměrná k  $Z_{R1} = R_1$  a

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}.$$

Operátor  $j$  naznačuje fázový posuv o  $90^\circ$  mezi aplikovaným napětím a výsledným proudem. Jestliže:

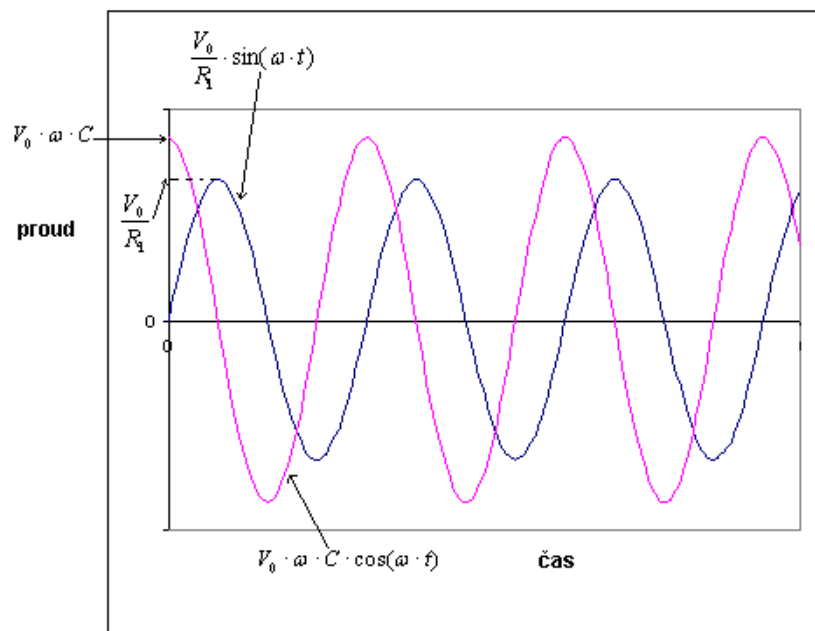
$$\frac{V_0}{R_1} = I_0 \cdot \cos(\phi) \quad (20)$$

$$V_0 \cdot \omega \cdot C = I_0 \cdot \sin(\phi) \quad (21)$$

Pak rovnici č.19 můžeme přepsat do tvaru:

$$I(t) = I_0 \cdot (\cos(\phi) \cdot \sin(\omega \cdot t) + \sin(\phi) \cos(\omega \cdot t)) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi) \quad (22)$$

To naznačuje, že výsledný proud je sinusová vlna se stejnou úhlovou frekvencí ( $\omega$ ) jako aplikované napětí, ale otočené o fázový úhel ( $\phi$ ).



**Obr.9:** Fázový posuv o úhel  $90^\circ$  mezi dvěma napětími vyjádřenými z rovnice č.19

Pro RC paralelní obvod můžeme napsat vztah:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_{R1}} + \frac{1}{Z_C} \quad (23)$$

Kde  $Z$  je celková impedance obvodu. Substitucí  $Z_{R1} = R_1$  a  $Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$  je pak možno tuto rovnici přepsat do tvaru:

$$Z = \frac{R_1}{1 + j \cdot \omega \cdot C \cdot R_1} \quad (24)$$



Pokud rovnici násobíme výrazem  $1 - j \cdot \omega \cdot C_1 \cdot R_1$ , který se nachází v čitateli i jmenovateli pak je možno danou rovnici přepsat do tvaru.

$$Z = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} - j \cdot \frac{\omega \cdot C \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} = Z' + j \cdot Z'' \quad (25)$$

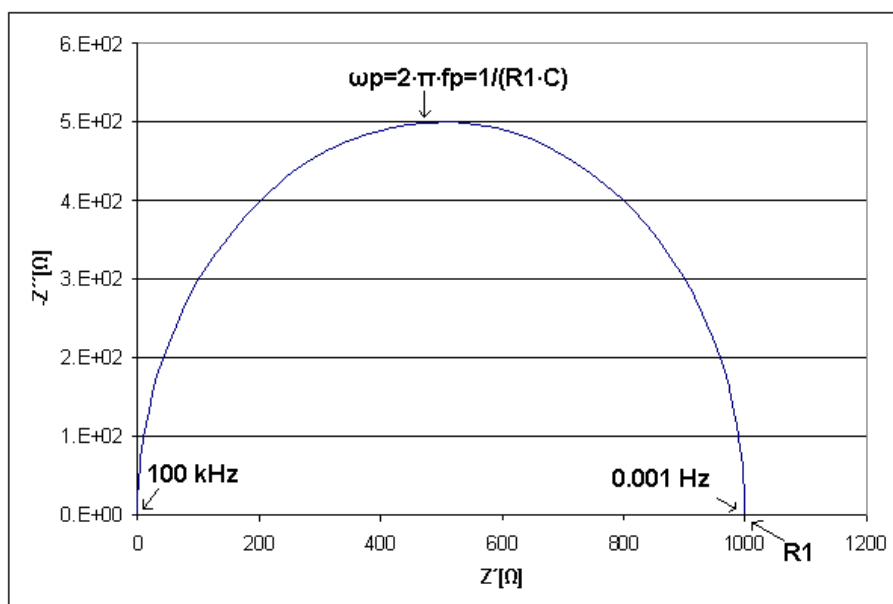
Kde  $Z'$ ,  $Z''$  je imaginární a reálná část impedance.

$$Z' = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2}, Z'' = \frac{\omega \cdot C \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} \quad (26)$$

Modul impedance je roven:

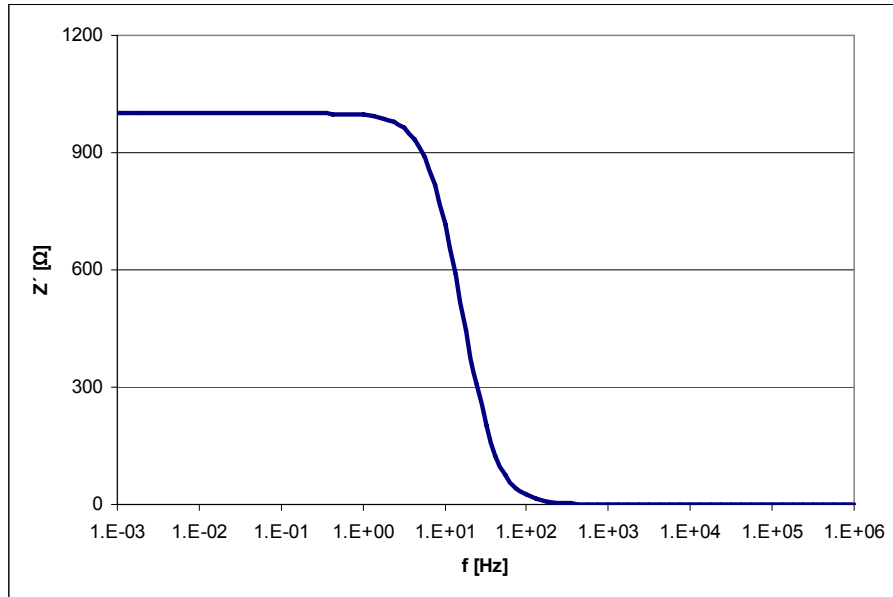
$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (27)$$

$$|Z| = \frac{R_1}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2}} \quad (28)$$



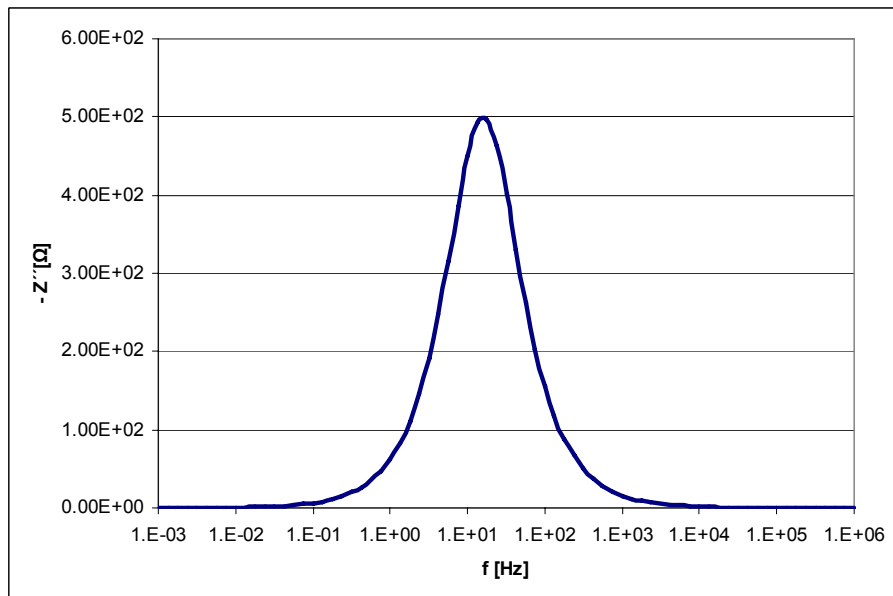
**Obr.10:** Vykreslení frekvenční charakteristiky daného obvodu v komplexní rovině

Simulace byla provedena pro  $R_1=1000 \Omega$ ,  $C_1=1 \cdot 10^{-5} \text{ F}$ .



**Obr.11:** Závislost reálné složky impedance daného obvodu na frekvenci

Na obrázcích č. 7, 8 ,9 jsou vidět nasimulované grafy obvodu, který se skládá z paralelní kombinace RC.



**Obr.12:** Závislost imaginární složky impedance daného obvodu na frekvenci

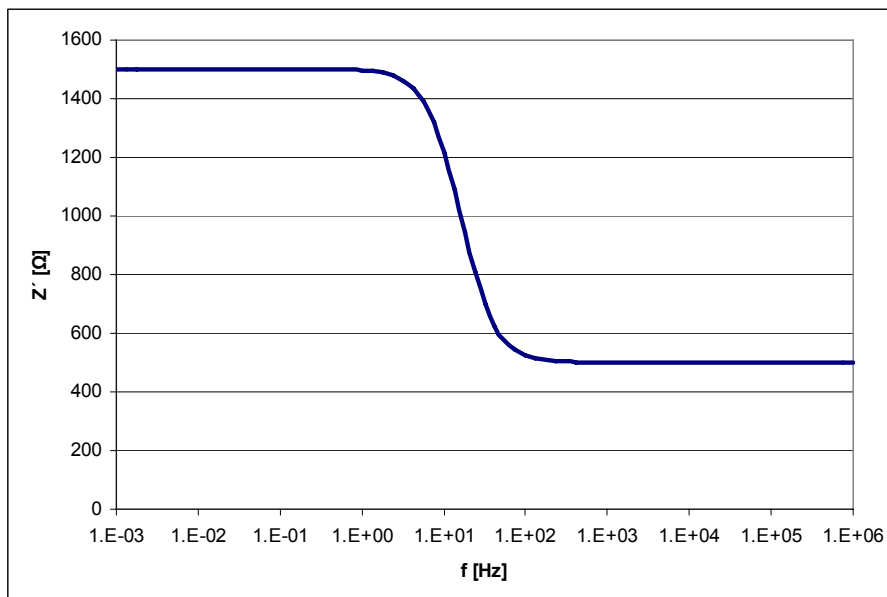
Pokud je k paralelnímu obvodu přidán odpor do série pak můžeme rovnici č.25 přepsat do tvaru.

$$Z = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} + R_2 - j \cdot \frac{\omega \cdot C \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} = Z' + j \cdot Z'' \quad (29)$$

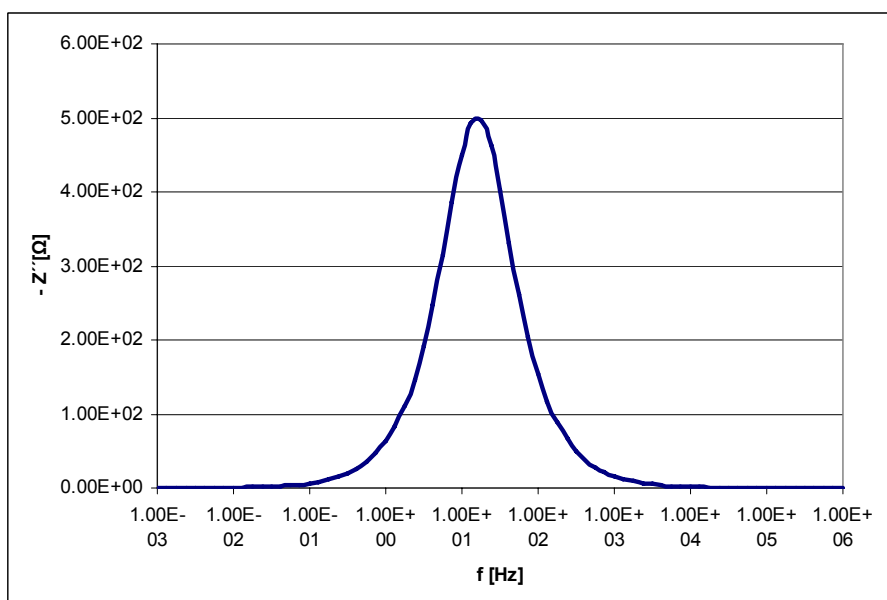
Kde  $Z'$ ,  $Z''$  je imaginární a reálná část impedance.

$$Z' = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} + R_2, Z'' = \frac{\omega \cdot C \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_1^2} \quad (30)$$

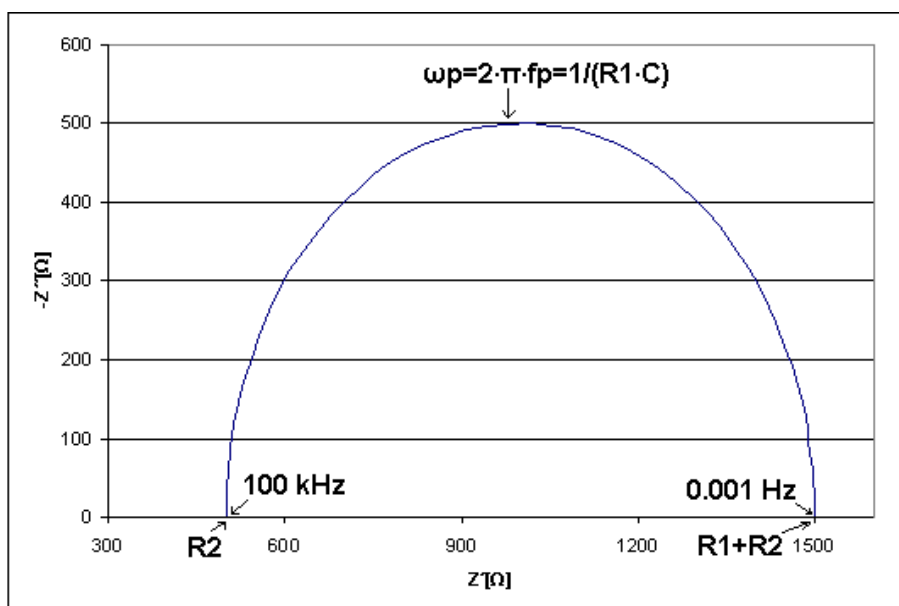
Na obrázku č.12 je vidět, že  $R_2 = Z'_{\min}$  a  $R_1 + R_2 = Z'_{\max}$ , dále na obrázcích č.10,11 jsou vidět nasimulované impedance reálné a imaginární složky impedance



**Obr.13:** Závislost reálné složky impedance daného obvodu na frekvenci



**Obr.14:** Závislost imaginární složky impedance daného obvodu na frekvenci



**Obr.15:** Vykreslení frekvenční charakteristiky daného obvodu v komplexní rovině

Simulace byla provedena pro  $R_1=1000 \Omega$ ,  $R_2=500 \Omega$ ,  $C_1=1 \cdot 10^{-5} \text{ F}$ .

### Warburgova impedance

V elektrochemických systémech je difúze iontových oblastí na daném rozhraní běžná. Warburgova impedance byla vyvinuta, aby modelovala tento fenomén. Existuje několik modelů, které jsou založené na různých předpokladech pro popis této impedance. Při předpokladu nekonečné difúzní vrstvy, je tato impedance definována : [5]

$$Z_w = \frac{R}{(j \cdot \omega)^\Phi} \quad (31)$$

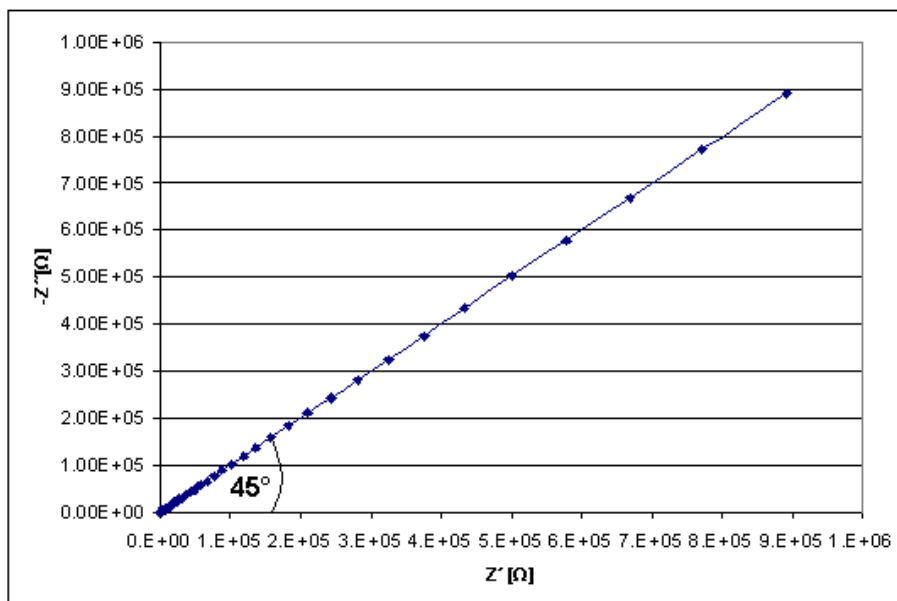
kde R je difúzní odpor.

Za předpokladu konečné tloušťky difúzní vrstvy, je tato impedance definována:

$$Z_w = R_w \cdot \frac{\tanh|(j \cdot \omega \cdot \tau)^\Phi|}{(\tau)^\Phi} \quad (32)$$

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (33)$$

$R_w$  je difúzní odpor,  $\tau$  je difúzní časová konstanta [s],  $D$  je difúzní konstanta [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $\delta$  [m] je tloušťka difúzní vrstvy. Warburg element se chová jako rezistor na nízkých frekvencích má sklon  $45^\circ$ . Pro čistě difuzivní chování je parametr roven  $\Phi=0,5$ .



**Obr.16:** Vykreslení frekvenční charakteristiky  $Z_w$  v komplexní rovině

### CPE (Constant phase elements)

V elektrochemických procesech, může být mnohem více komplikovanější než mají ideální prvky, které simulují daný systém (např.: Randleův obvod). Proto vznikl prvek, který dokáže popsat neideální vlastnosti (např.: impedance dvojité vrstvy).

Je to prvek mající konstantní fázový posuv a jeho impedance je vyjádřena rovnicí: [6]

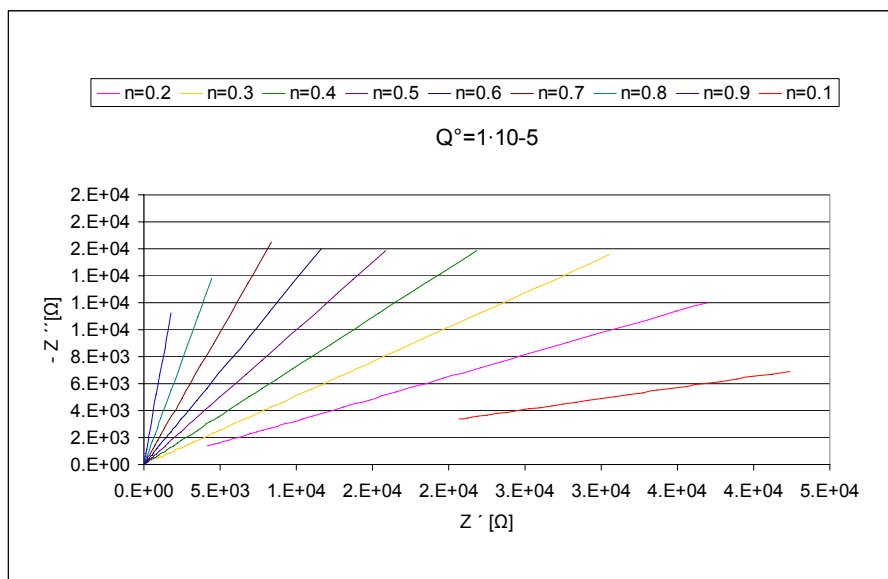
$$\frac{1}{Z} = Y = Q^\circ \cdot (j \cdot \omega)^n \quad (34)$$

kde  $Q^\circ$  má číselnou hodnotu admitance na frekvenci  $\omega=1$  rad/s. Fyzikální jednotka

$Q^\circ [S \cdot s^n]$ . Důsledky této rovnice jsou takové, že fázový posuv impedance je nezávislý na frekvenci. Pokud se  $n=1$ , pak je CPE vyjádřen stejnou rovnicí jako kapacitor.

$$\frac{1}{Z} = Y = j \cdot \omega \cdot Q^\circ = j \cdot \omega \cdot C \quad (35)$$

Je-li  $n = 0.5$ , pak je to již zmíněna Warburgova impedance. Ideální rezistor je, když se  $n = 0$  a pro  $n = -1$  se chová CPE jako induktor. Na obrázku č.17 můžeme vidět jednotlivé charakteristiky CPE pro  $n=\{0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9\}$ . Tyto charakteristiky byly simulovány pomocí programu ZSimDemo 3.22d.



**Obr.17:** Vykreslení frekvenční charakteristiky CPE v komplexní rovině s proměnným parametrem  $n$

### 3.5 Cyklická voltametrie

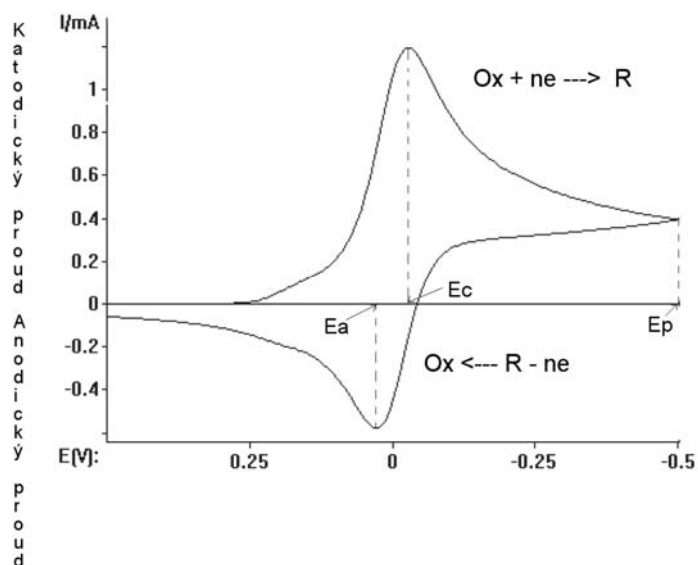
Cyklická voltametrie je metoda, při níž se na stacionární elektrodu v daném roztoku přivádí potenciál trojúhelníkového průběhu s rychlostí změny (rychlost polarizace)  $dE/dt$ . Patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Cyklická voltametrie je charakterizována grafem, který mají tvar píku v určitých bodech pro daná napětí z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do počátečního bodu. Z čehož vyplývá, že základní měnitelné parametry jsou meze napětí a rychlost posuvu potenciálu (časová změna potenciálu). Z průběhu katodických a anodických křivek je možno posuzovat na mechanismus elektrodové reakce.

Anodická část je zaznamenána při růstu potenciálu do kladných hodnot a katodická křivka se zaznamenává při poklesu potenciálu do záporných hodnot. Studuje se tedy jak oxidační a redukční procesy v analytu, tak reverzibilita systému.

Existují dva mezní stavy systému, při kterých vznikají vratné nebo nevratné elektrodové děje. Reverzibilní (vratné) děje jsou takové, ve kterých povrchová koncentrace elektroaktivní látky v každém bodě polarizační křivky odpovídá Nernstově rovnici. Průběh této křivky a velikost potenciálu píku je zcela nezávislý na rychlosti změny napětí.

Při ireverzibilních reakcích je potenciál píku funkcí rychlosti změny potenciálu  $dE/dt$  a je přímo úměrný jeho druhé mocnině. V reálných systémech se však pohybuje mezi dvěma těmito stavy.

Na obr.č 15 je zobrazena katodicko anodická křivka, pro případ shodných koncentrací jak oxidované tak redukované složky. S rostoucí ireverzibilitou systému se píky od sebe vzdalují, až do bodu, kdy jeden z nich může postupně vymizet.



**Obr.15** Katodicko anodická křivka

Z obrázku č.15 můžeme usoudit, že při časově proměnlivém potenciálu, při kterém začne elektrodou téct proud, dochází k redukci formy Ox (redukce oxidové formy). Při tomto ději dochází k přitahování částic oxidované formy k povrchu elektrody z nejbližšího okolí a jejich úbytek se doplňuje difúzí z roztoku. Tato vrstvička se rozšiřuje směrem od elektrody do roztoku. Důsledek těchto jevů je, že pozorujeme růst proudu jen do určité mezní hodnoty, při které je koncentrace oxidové formy nulová. Po dosažení této hodnoty  $E_c$  se již dále proud nezvětšuje, ale naopak klesá. Bod  $E_p$ , který můžeme vidět na je tzv. přepínací potenciál, ve kterém dochází ke změně polarizačního potenciálu (anodická část křivky).

Zpočátku je zaznamenáván katodický proud, jak je vidět na vertikální ose. Přiložený potenciál na elektrody nemá ještě takovou hodnotu, aby mohla probíhat jen oxidace redukované formy a probíhá redukce látky Ox na R. Růst anodického proudu má své maximum v bodě  $E_a$ , kde opět dochází při klesajícím potenciálu k poklesu tohoto proudu. [7]

## 4 Experimentální část

### 4.1 Příprava elektrod s použitím teflonu jako pojidla

Složení elektrody:

Vulkán GP – 3893

Teflonová emulze (PTFE)

Postup výroby

Nejprve bylo odváženo dané množství grafitu(VULCAN), které poté bylo smícháno s destilovanou vodou. Pro zlepšení smáčivosti bylo přidáno menší množství ethanolu. Tato směs byla přivedena za stálého míchání k varu a vařena po dobu přibližně jedné hodiny. Pokud bylo potřeba do dané směsi přidávána destilovaná voda. Ke konci varu se pipetou přidalo dané množství emulze PTFE. Daná směs se nechala 24 hodin odstát, aby došlo k přilnutí teflonu do grafitu. Poté se z dané směsi extrahovala voda. Vytvořené směsi byly nanášeny na síťku. Aby se z dané elektrody odstranila destilovaná voda, kterou jsem používal jako příměs k pojidlu, vložil jsem ji na 40 minut do pece, ve které byla teplota okolo 130 °C. Nakonec jsem vysušenou elektrodu zvažil a odečetl jsem hmotnost elektrody od hmotnosti samotné síťky. Tím jsem zjistil váhu nanesené směsi na síťce, která byla důležitou součástí v dalších výpočtech..

Poměrné množství použitých látek pro přípravu elektrod:

2 g Vulkánu

0,046 ml PTFE

90 ml destilované vody

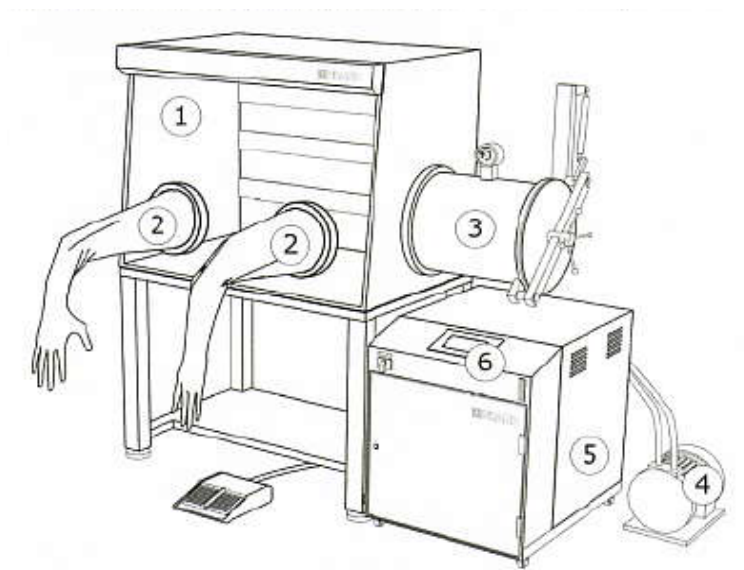
### 4.2 Příprava kapalného elektrolytu

Příprava elektrolytu, stejně jako všechna následující měření byla prováděna v dryboxu. Jako ochranná atmosféra sloužil vzácný plyn Argon. Toto zařízení nám umožnilo kontrolu a zamezení přístupu kyslíku a vody (např.: páry) do měřených vzorků. Pokud by se voda dostala do některého z elektrolytů nebo elektrod výsledky by byly značně zkreslené. Při vkládání všech potřebných nástrojů (elektrolytů, elektrod,) do dryboxu, bylo nejprve nutné vložit do vakuové komory. Zde jsme museli být velmi opatrní, aby při vakuování nebyla žádná nádoba z elektrolytem uzavřená(například víčkem), jinak by mohlo dojít k prasknutí této nádoby vlivem rozdílných tlaků. U elektrolytů se musela určit bezpečná hranice tlaku ve vakuové komoře, aby nedošlo k bodu varu. Drybox se skládal z těchto částí :

1) Pracovní prostor



- 2) Gumové rukavice
- 3) Vakuová komora
- 4) Vakuová pumpa
- 5) Systém pro čištění plynu
- 6) Kontrolní panel



**Obr.18:** Drybox.

Měření jsem prováděl ve 4 aprotických elektrolytech:

- 1) Dimethylcarbonat ( $C_3H_6O_3$ )
- 2) Dimethylformamid ( $C_3H_7NO$ )
- 3) Propylencarbonat ( $C_4H_6O_3$ )
- 4) Dimethylsulfoxid ( $C_2H_6OS$ )

Byly použity 3 druhy solí:

- 1)  $LiClO_4$  (Lithium perchlorate)
- 2)  $LiBF_4$  (Lithium tetrafluoroborate)
- 3)  $LiPF_6$  (Lithium hexafluorophosphate)

Celkem tedy bylo vyrobeno 12 různých elektrolytů, u kterých jsme sledovali jejich vlastnosti na kapacitu elektrod.

Příklad stanovení hmotnosti LiClO<sub>4</sub> pro přípravu 0,5 mol elektrolytu:

Obecně lze tuto hmotnost určit jako:

$$\text{hmotnostní číslo} \times \text{objem[l]} \times \text{koncentrace[mol. l}^{-1}] \quad (29)$$

LiClO<sub>4</sub> má hmotnostní číslo: 106,394 (6,941 + 35,453 + 4 × 16)

a dosazením do vzorce 29 dostaneme:

$$106,394 \times 0,025 \times 0,5 = 1,33 \text{ g LiClO}_4 \text{ a } 25 \text{ ml daného rozpouštědla.}$$

Následně jsem LiClO<sub>4</sub> rozpustil v jednotlivých rozpouštědlech.

Hmotnosti dalších solí pro přípravu 0.5 mol elektrolytu:

LiBF<sub>4</sub> = 1,17g.

LiPF<sub>6</sub> = 1.89g.

Název	Vzorec	Permitivita	Viskozita[cP]	Měrná hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]	Bod varu [C°]	Bod tuhnutí
Dimethylformamid	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	36.7	0.796	944.6	158	-61
Dimethylsulfoxid	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	46.6	1.96	1096	189	18.55
Dimethylcarbonat	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3.07	0.59	1060	90	0.5-4.7
Propylencarbonat	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	15	2.51	1190	241(rozkł.)	-49
Voda	H <sub>2</sub> O	82	0,89	1000	100	0

Tab. 1: Vlastnosti aprotických rozpouštědel

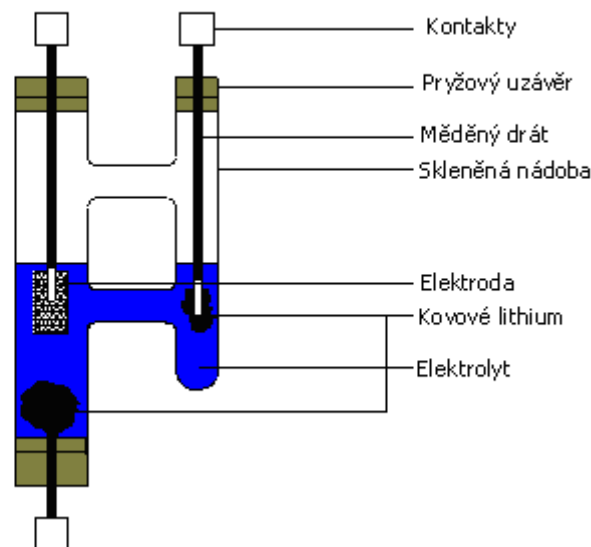
### 4.3 Měření metodou cyklické voltametrie

Metoda cyklická voltametrie spočívá v tom, že na kondenzátor přivádíme napětí trojúhelníkového průběhu a měříme odebíraný a dodávaný proud. Z výsledného průběhu je možno určit kapacitu kondenzátoru.

První způsob: změříme rozdíl velikosti nabíjecího a vybíjecího proudu  $\Delta I$  (např. lineární regresí a jejím průsečíkem s osou x a počítáme podle vztahu (36).

$$C = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{v} \quad (36)$$

kde C [F] je kapacita,  $\Delta I$  [A] je vzdálenost znázorněná na obr. 10 a v [V/s] je rychlost změny napětí.



**Obr.19:** Spojitá nádobka

Kapacitu jsem určoval v programu GPES. Pomocí funkce Interpolate jsem určil rozdíl nabíjecího a vybíjecího proudu  $\Delta I$  a dosadil do vzorce (17). Rychlost změny napětí v [V/s] jsem pro všechna měření v programu GPES volil 0,01 V/s. Pro lepší vyhodnocení výsledků, byla propočítána kapacita pro každý změřený bod cyklické voltametrie a následně vynesena do grafu. K měření jsem použil skleněnou nádobku na (obr.č 19), uzavíratelnou pryžovými uzávěry. Do takto připravené skleněné nádoby jsem jako protielektrodu a referenční elektrodu použil Lithium – Li.

#### **4.3.1 Výpočet kapacity**

Uvedené výpočty budou podle vzorce 17 a to pro taková napětí, kdy bylo dosaženo nejvyšší kapacity elektrody u daných elektrolytů.

Rozpouštědlo: Propylencarbonat

Sůl: Lithium perchlorate

$$C = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta I}{v} = \frac{1}{2} \cdot \frac{5.3 \cdot 10^{-3}}{0.01} = 0.265 \text{ F} \quad (38)$$

Kapacita přepočtená na 1 gram:

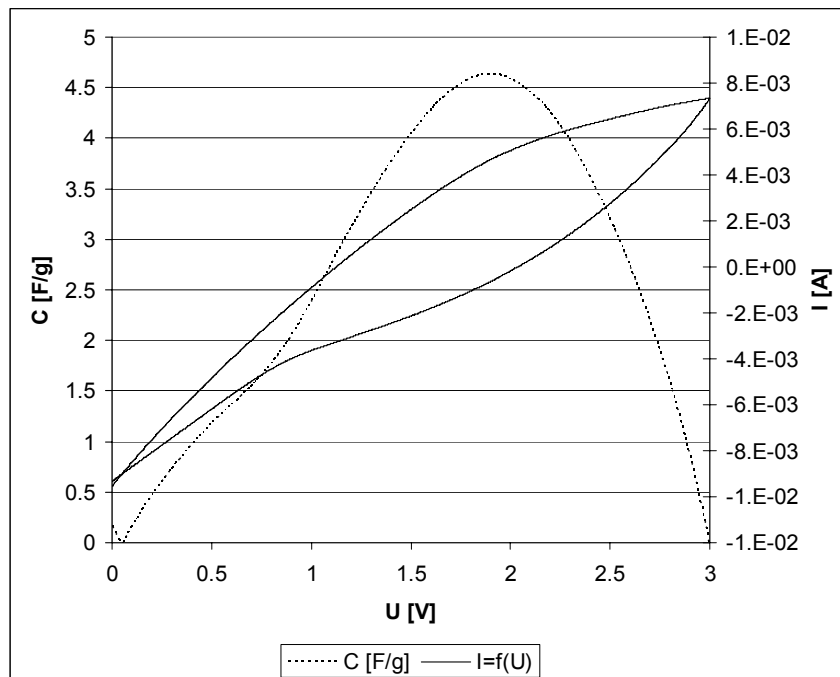
$$C' = C \cdot \frac{1}{0.057} = 4.646 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} \quad (39)$$

LiClO <sub>4</sub> (Lithium perchlorate)			
	Hmotnost složky [g]	Vypočtená kapacita složky [F]	Poměrná kapacita [F/g]
Dimethylcarbonat	0.015	0.055	3.67
Dimethylformamid	0.029	0.055	1.90
Propylencarbonat	0.057	0.265	4.65
Dimethylsulfoxid	0.034	0.116	3.42

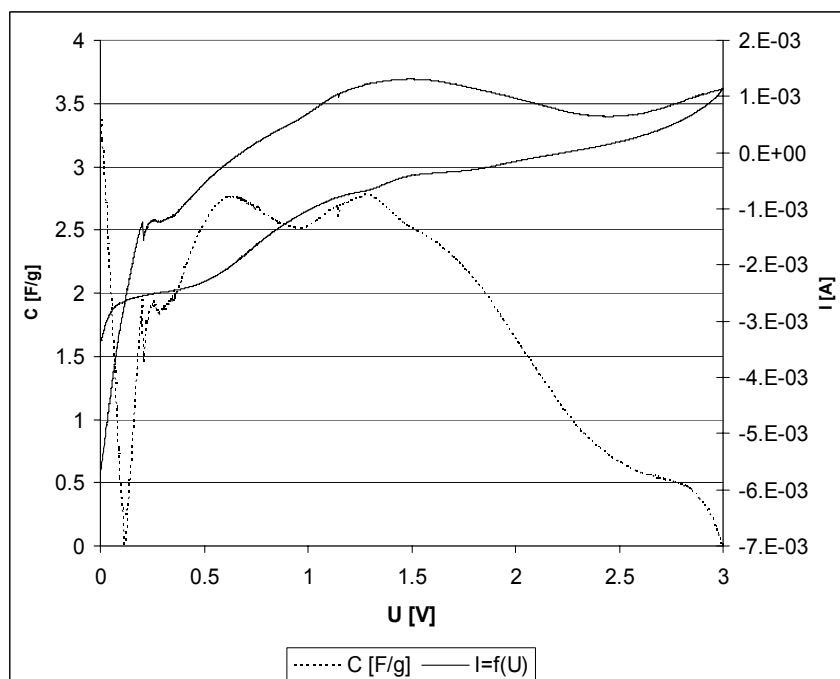
LiBF <sub>4</sub> (Lithium tetrafluoroborate)			
	Hmotnost složky [g]	Vypočtená kapacita složky [F]	Poměrná kapacita [F/g]
Dimethylcarbonat	0.032	0.029	0.893
Dimethylformamid	0.077	0.053	0.698
Propylencarbonat	0.054	0.113	2.099
Dimethylsulfoxid	0.066	0.031	2.151

LiPF <sub>6</sub> (Lithium hexafluorophosphate)			
	Hmotnost složky [g]	Vypočtená kapacita složky [F]	Poměrná kapacita [F/g]
Dimethylcarbonat	0.036	0.688	19.124
Dimethylformamid	0.015	0.650	43.335
Propylencarbonat	0.037	0.486	13.158
Dimethylsulfoxid	0.054	0.796	14.75

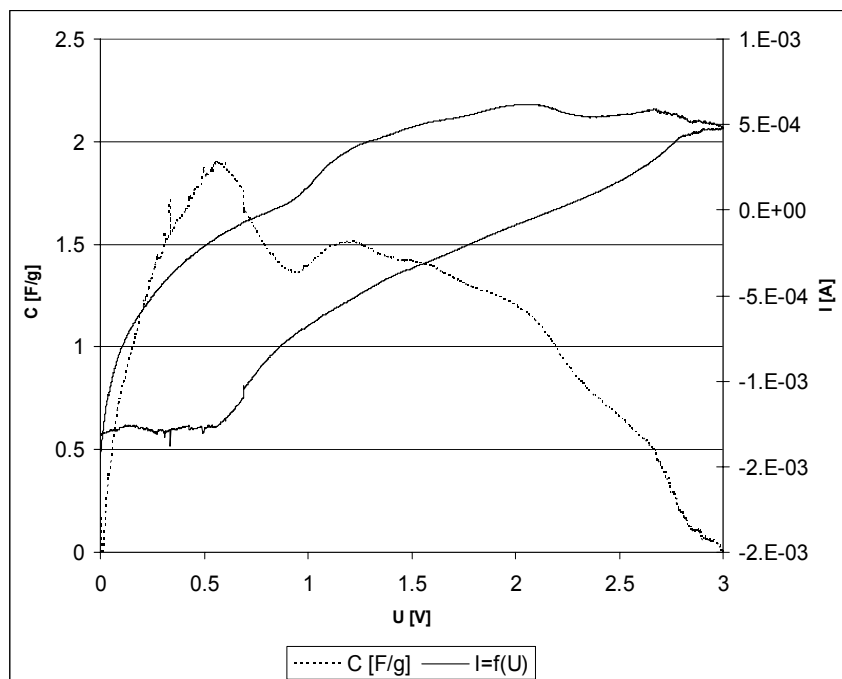
**Tab. 2:** Přehled velikosti kapacity na druhu elektrolytu



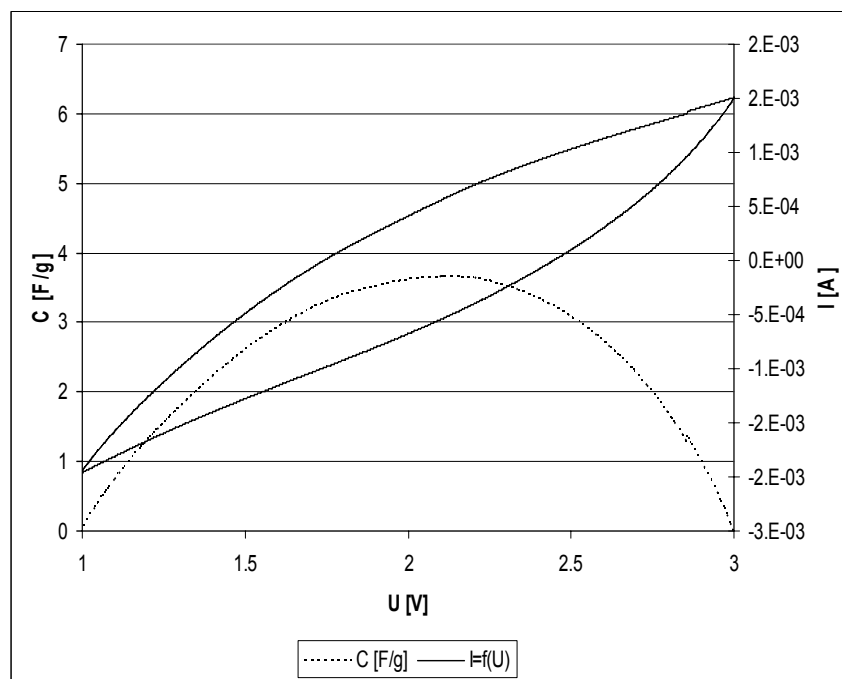
Obr. 20: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro LiClO<sub>4</sub>, Propylencarbonat



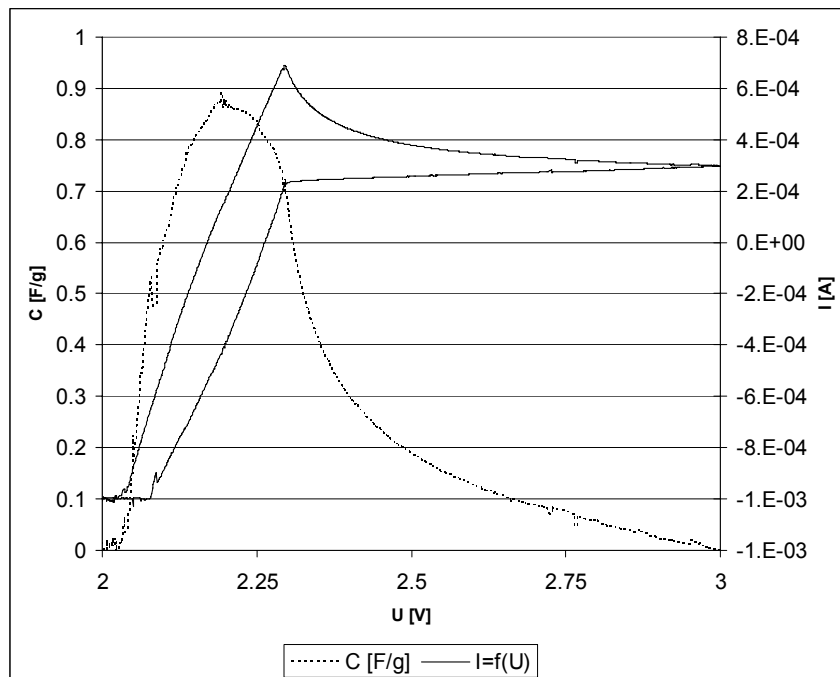
Obr. 21: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro LiClO<sub>4</sub>, Dimethylsulfoxid



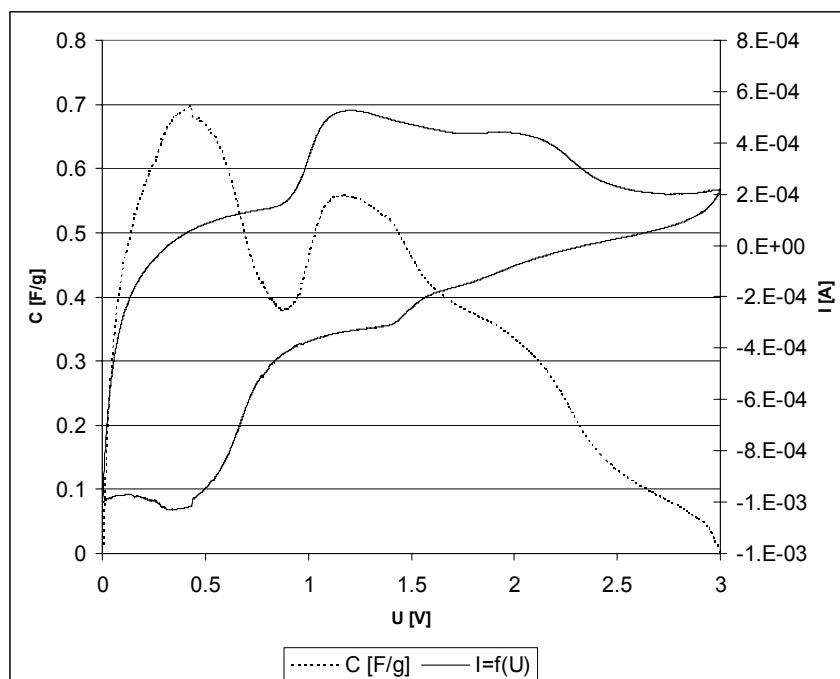
**Obr. 22:** Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiClO}_4$ , Dimethylformamid



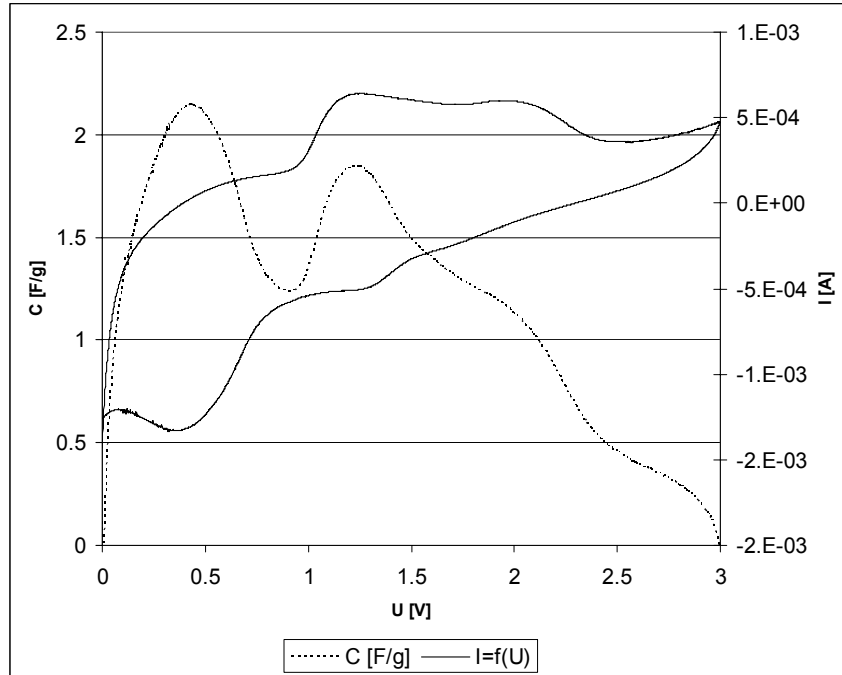
**Obr. 23:** Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiClO}_4$ , Dimethylcarbonat



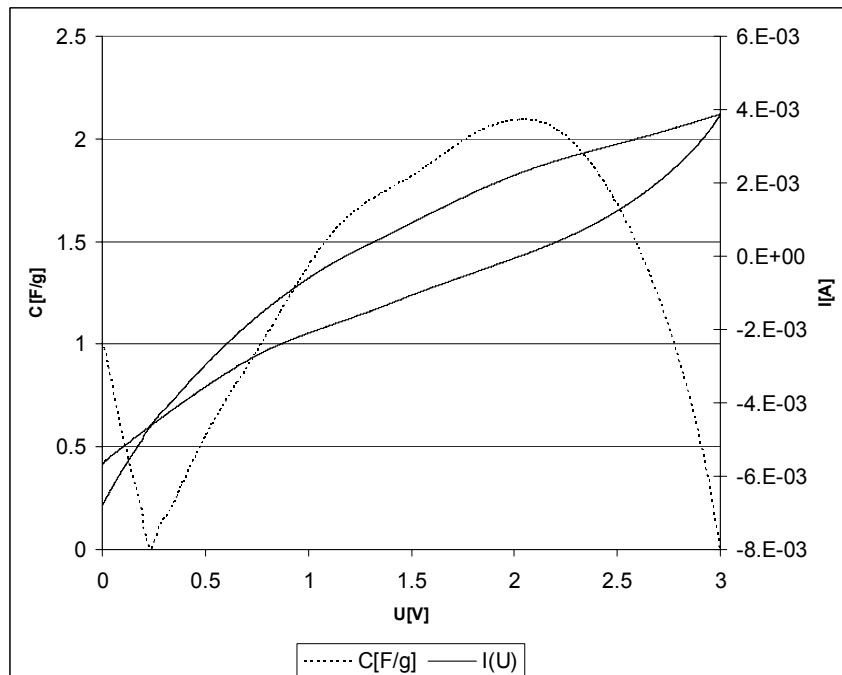
Obr. 24: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiBF}_4$ , Dimethylcarbonat



Obr. 25: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiBF}_4$ , Dimethylformamid

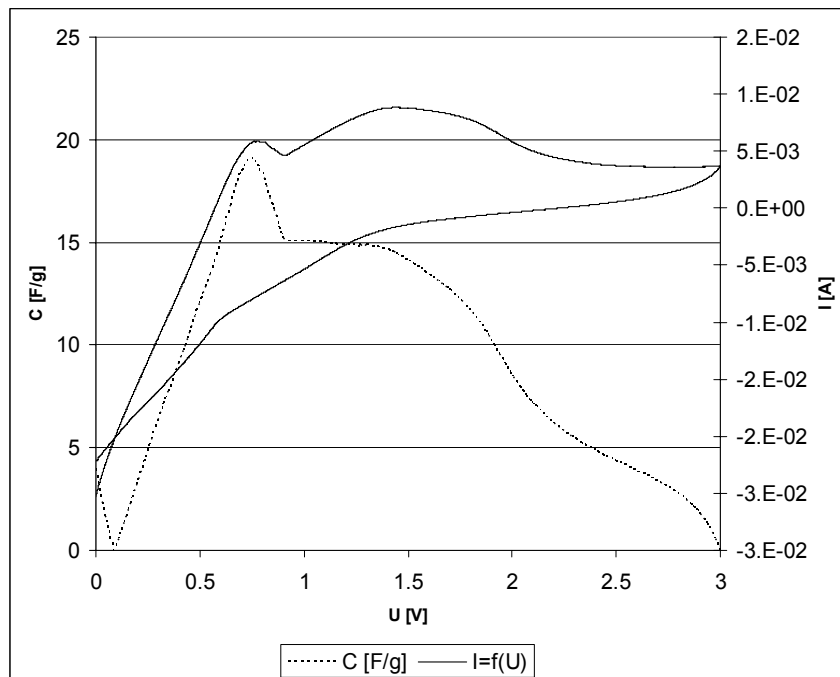


Obr. 26: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiBF}_4$ , Dimethylsulfoxid

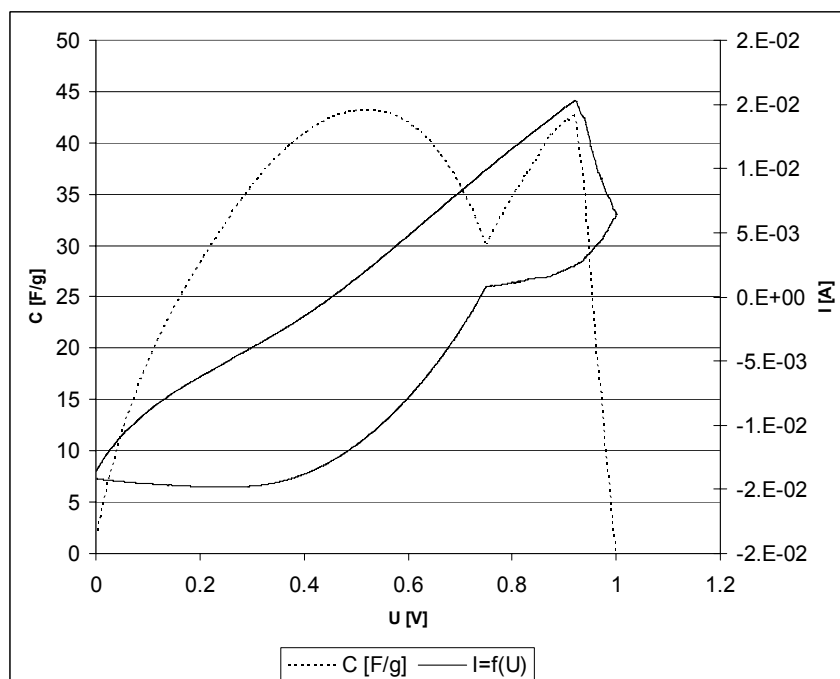


Obr. 27: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiBF}_4$ , Propylencarbonat

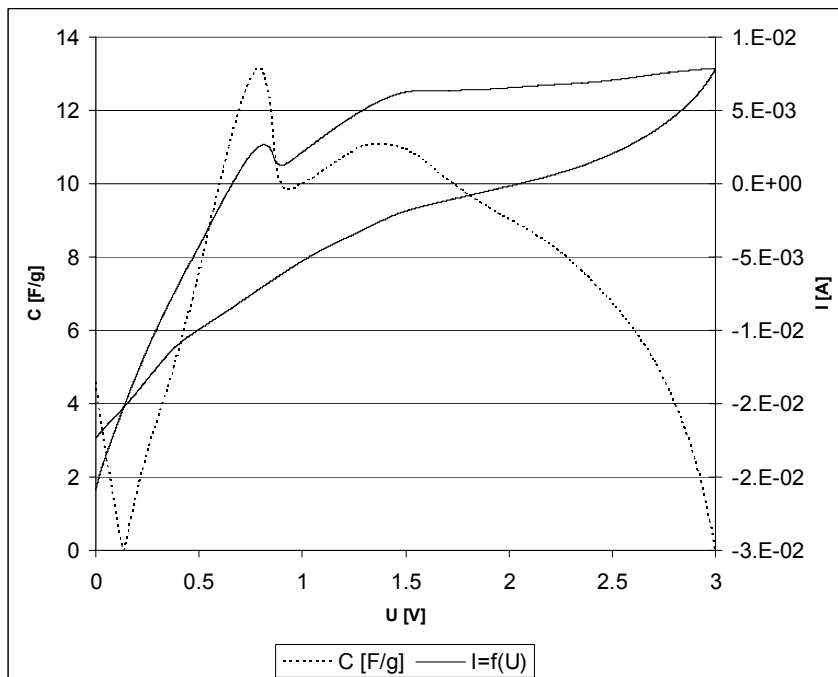




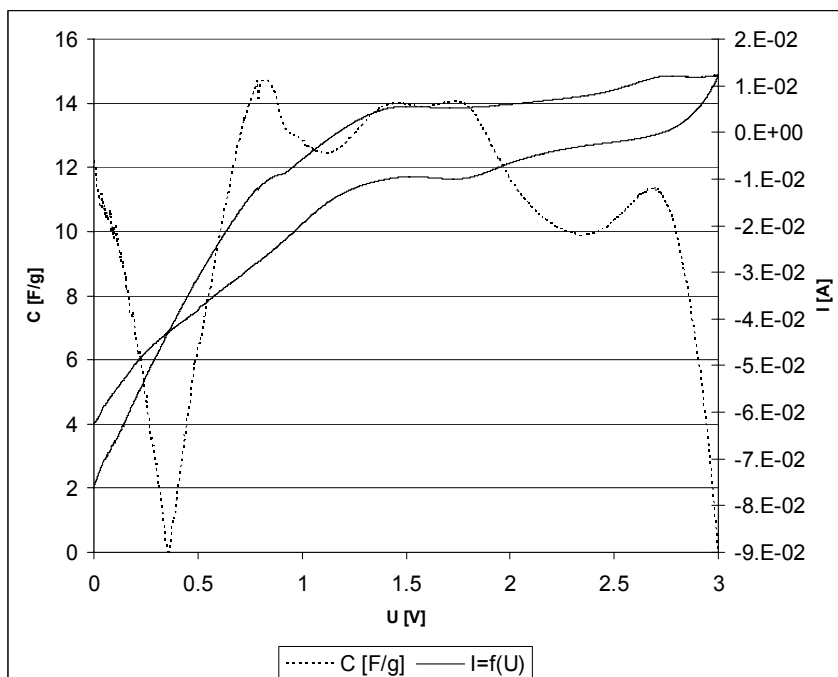
Obr. 28: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiPF}_6$ , Dimethylcarbonat



Obr. 29: Scan cyklické voltametrie  $I=f(U)$  pro  $\text{LiPF}_6$ , Dimethylformamid



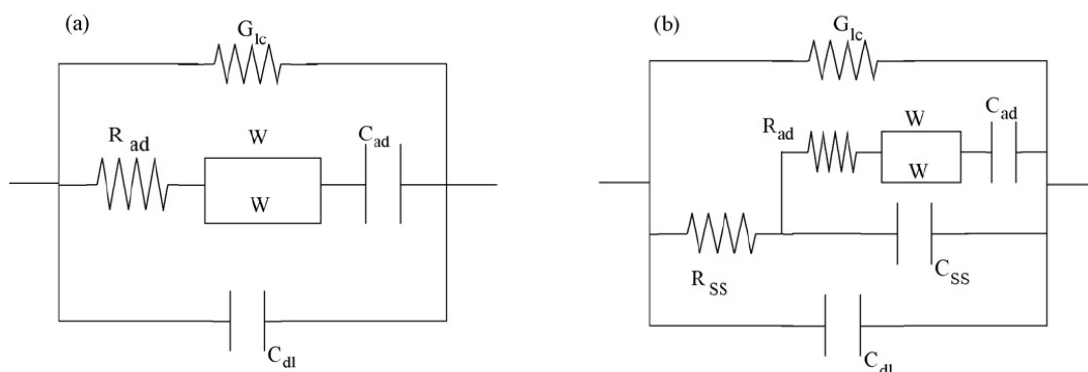
Obr. 29: Scan cyklické voltametrie I=f(U) pro LiPF<sub>6</sub>, Propylencarbonat



Obr. 30: Scan cyklické voltametrie I=f(U) pro LiPF<sub>6</sub>, Dimethylsulfoxid

#### 4.4 Impedanční spektroskopie

Frekvenční analýza byla provedena pomocí měřicího zařízení Autolab a softwaru FRA(Frequency Response Analyzer). Analýza byla prováděna ve frekvenčním pásmu od 0.1 Hz do 10 kHz ve 28 bodech. Výstupem měření byla reálná složka impedance ( $Z'$ ) a imaginární složka impedance. Měření kapacity pomocí frekvenční analýzy je metoda pomocí níž získáme obvodové prvky reprezentující fyzikální děje probíhající na elektrodě v aprotickém elektrolytu. Výsledky FRA analýzy velice záleží na materiálu elektrody, elektrolytu, na fyzikálních (možných chemických procesech). Tyto vlastnosti určují, jakým možným náhradním schématem budeme daný systém simulovat. Výsledky simulace se musí shodovat s naměřenými daty. Na obrázku č.31 můžete vidět dvě náhradní schémata. Tyto schémata byla převzata z práce pánů Fabio la Mantia, Jens Vetter, Petra Nováka [8], kteří se zabývali studiem porézních materiálů pomocí impedanční spektroskopie. Na obrázku č. 31.a) je vidět elektrický obvod reprezentující adsorpční procesy se svodovými proudy procházející přes  $G_{lc}$ . Zatím co schéma na obrázku č. 31.b) bere v úvahu také procesy, které souvisí se stavem povrchu porézního materiálu (elektrody).



**Obr. 31:** Použité obvody pro simulaci FRA

$C_{dl}(F \cdot g^{-1})$  kapacita dvojvrstvy

$G_{lc}(S \cdot g^{-1})$  vodivost svodového proudu

$R_{ad}(\Omega \cdot g^{-1})$  adsorpční odpor

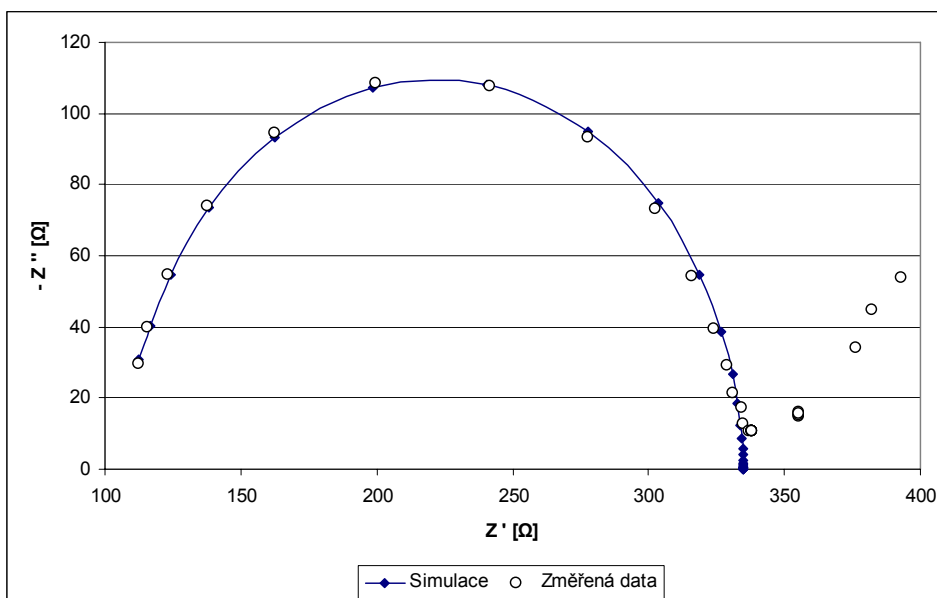
$C_{ad}(F \cdot g^{-1})$  adsorpční kapacita

$W(S \cdot s^{0.5} \cdot g^{-1})$  warburg element

$C_{ss}(F \cdot g^{-1})$  kapacita, která souvisí se stavem povrchu elektrody při nabíjení

$R_{ss}(\Omega \cdot g^{-1})$  odpor související se stavem povrchu elektrody při nabíjení

$n$  vyjadřuje sklon polopřímky prvku CPE

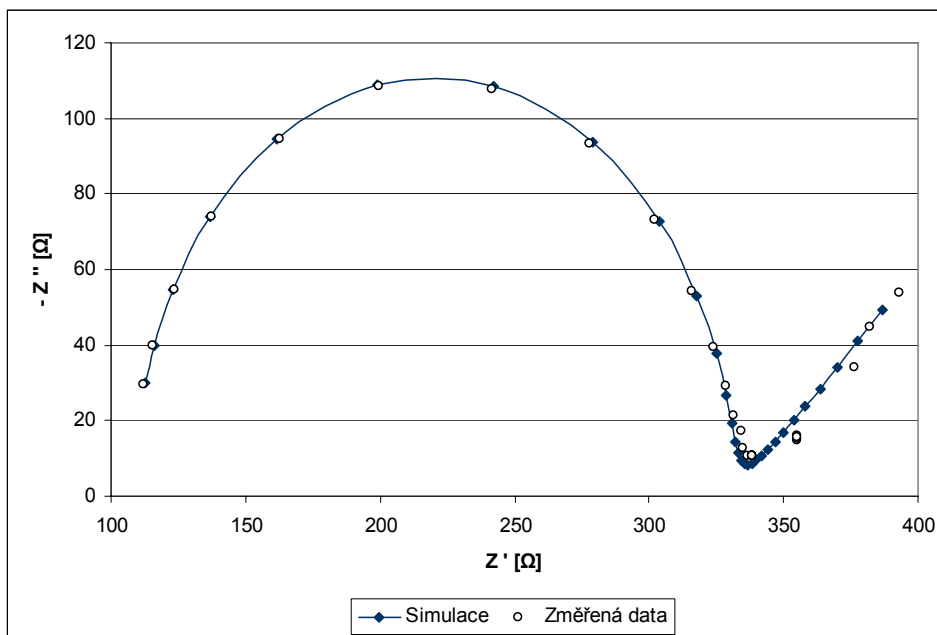


**Obr. 32:** Impedanční charakteristika pro LiClO<sub>4</sub>, Dimethylcarbonat

$C_{dl}$ [F]	$6.71 \cdot 10^{-9}$
$G_{lc}$ [S]	$2.99 \cdot 10^{-3}$
$R_{ad}$ [Ω]	167
$C_{ad}$ [F]	$3.9 \cdot 10^{-6}$
$W$ [S·s <sup>-0.5</sup> ]	$2.65 \cdot 10^{-6}$
$n$ [-]	0.98

**Tab. 3:** Nasimulované hodnoty prvků v obvodu č.31. a)

Na obr.č 32 je vidět výsledek simulace obvodu, který měl kopírovat změřenou charakteristiku pro LiPF<sub>6</sub>, (Dimethylsulfoxid). Pro tento typ obvodu, který představuje klasický obvod popisující adsorpční procesy elektrod(porézních materiálů) závisící na typu adsorpčních procesů se nepodařilo se najít takové hodnoty parametrů daných prvku v daném obvodu, které by dokonale kopírovali naměřená data. Se zmenšující se frekvencí se experimentálně naměřená data začala výrazně lišit od simulovaných dat. Tyto odchylky od změřených dat mohou být způsobeny jevy, které se dějí na povrchu elektrod.

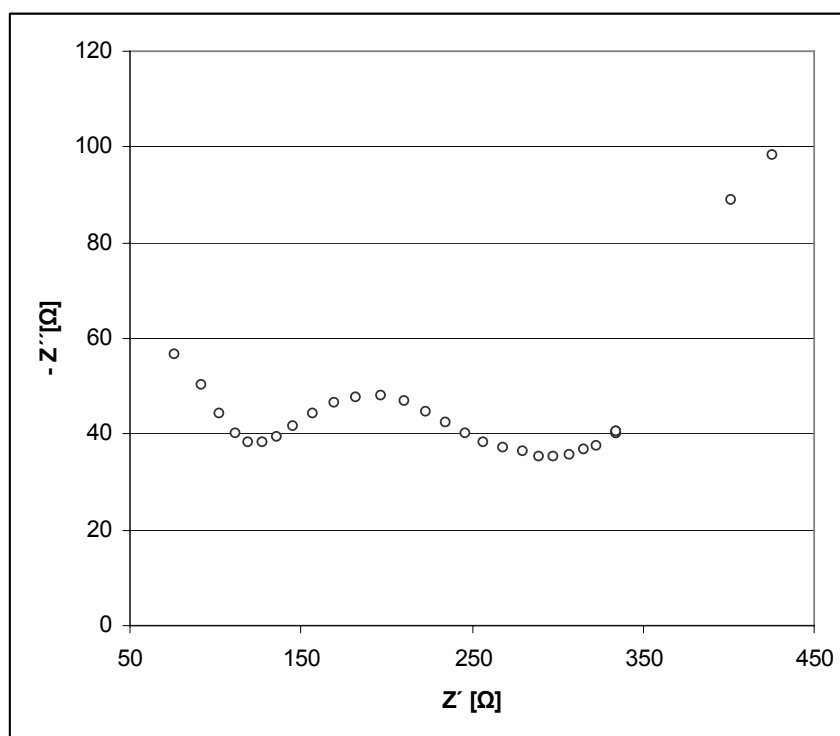


**Obr. 33:** Impedanční charakteristika pro LiClO<sub>4</sub>, Dimethylcarbonat

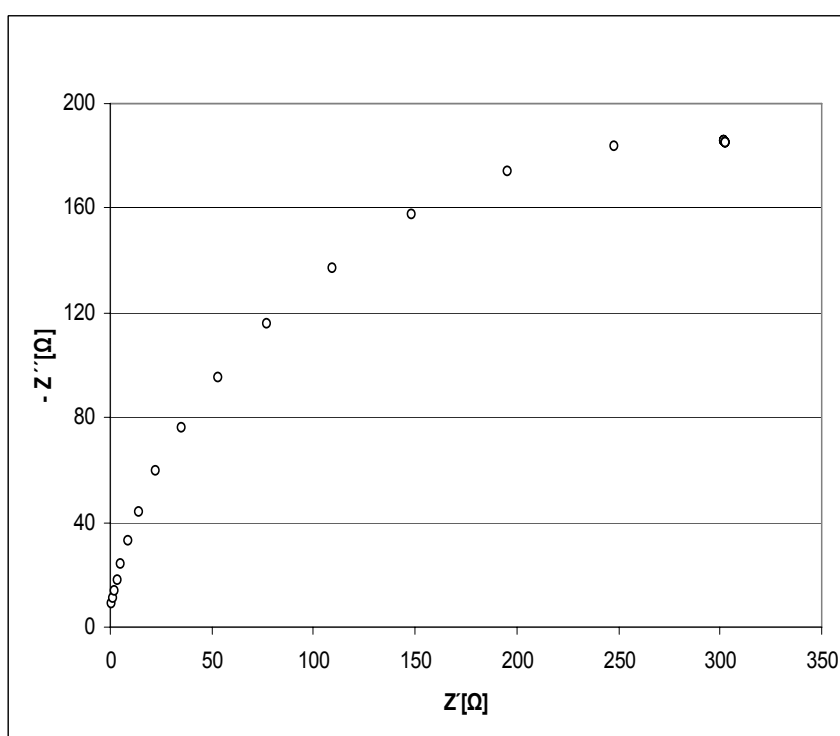
$C_{dl}$ [F]	$7.04 \cdot 10^{-9}$
$G_{lc}$ [S]	$13.29 \cdot 10^{-4}$
$R_{ad}$ [Ω]	453
$C_{ad}$ [F]	$25.74 \cdot 10^{-3}$
$W$ [ $S \cdot s^{-0.5}$ ]	$0.43 \cdot 10^{-5}$
$n$ [-]	0.4248
$C_{ss}$ [F]	$0.46 \cdot 10^{-6}$
$R_{ss}$ [Ω]	132.3

**Tab. 4:** Nasimulované hodnoty prvků v obvodu č.31.b)

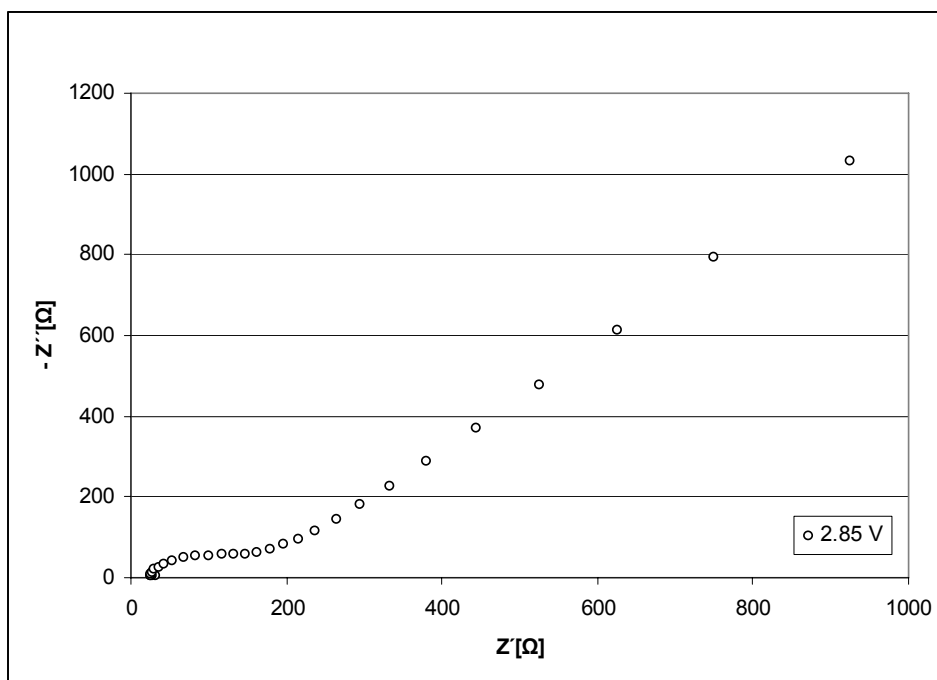
Pro druhý model, který je vidět na obr.č 31b, vyšla simulace a následné porovnání s naměřenými daty daleko přesněji než u prvního modelu. Odchytky byly prakticky nulové kromě oblastí nízkých frekvenční. Tento obvod lépe vystihoval děje, které vznikaly při působení potenciálu na povrchu elektrody při nabíjení. Hodnoty prvku pro tento typ obvodu jsou vidět v tab.č.4. Tento obvod se lišil o prvky  $C_{ss}$  a  $R_{ss}$ .



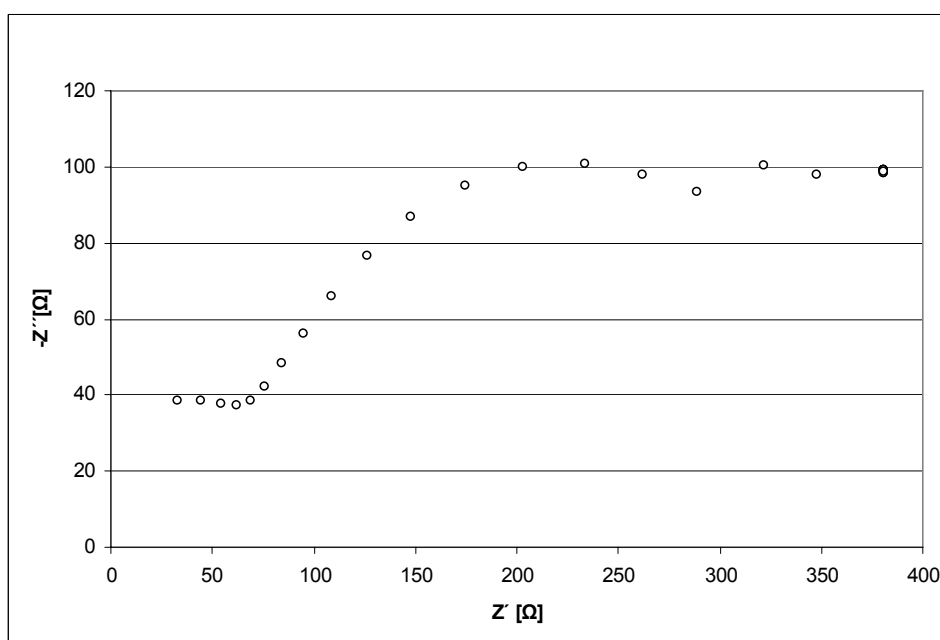
**Obr. 34:** Impedanční charakteristika pro LiClO<sub>4</sub>, Propylencarbonat



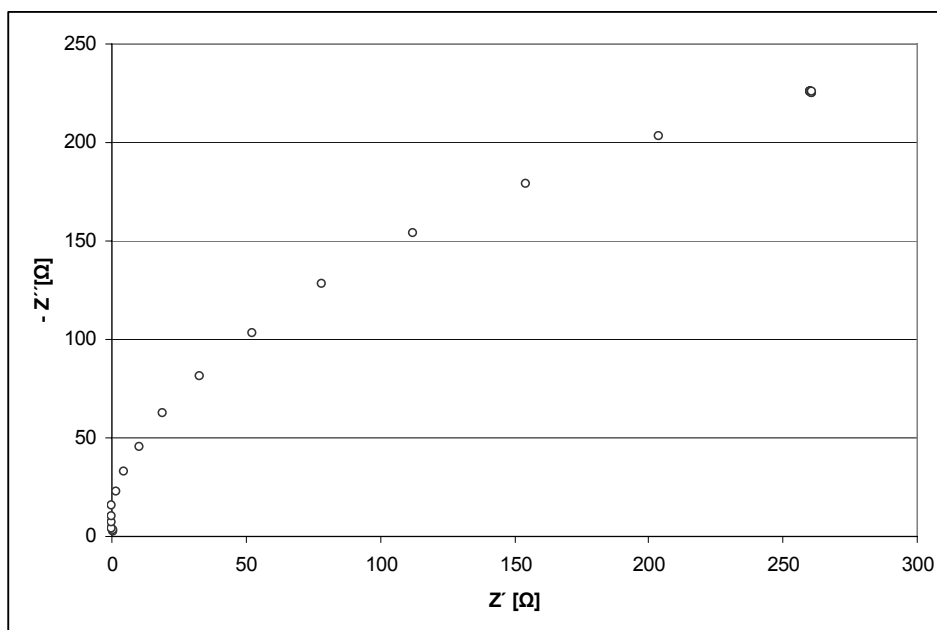
**Obr. 35:** Impedanční charakteristika pro LiClO<sub>4</sub>, Dimethylsulfoxid



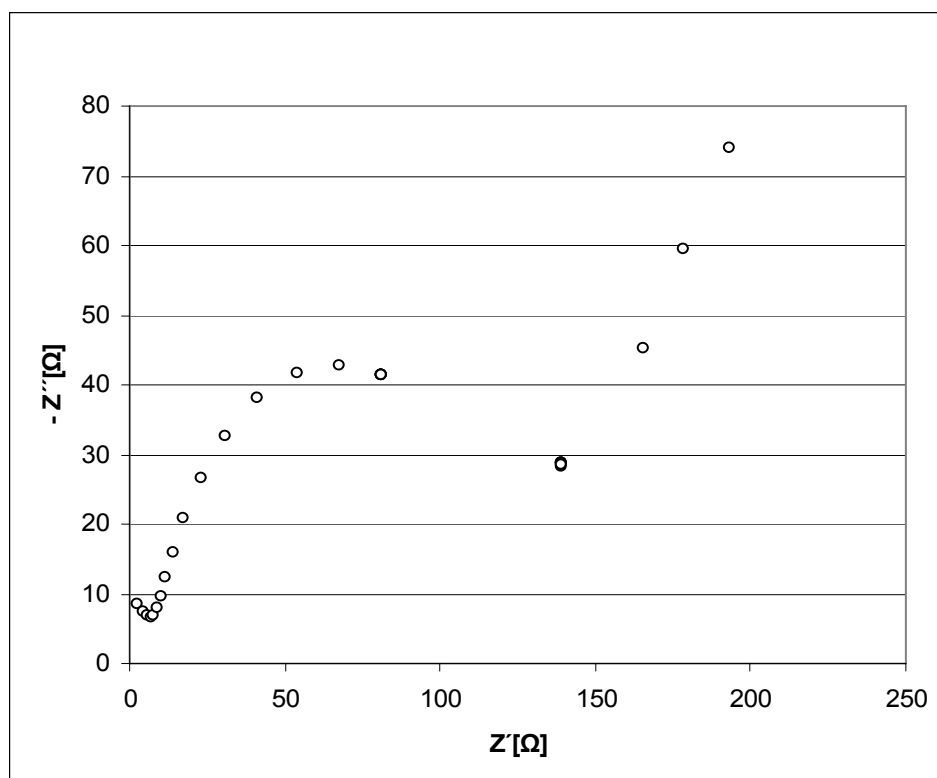
**Obr. 36:** Impedanční charakteristika pro LiBF<sub>4</sub>, Dimethylformamid



**Obr. 37:** Impedanční charakteristika pro LiBF<sub>4</sub>, Propylencarbonat

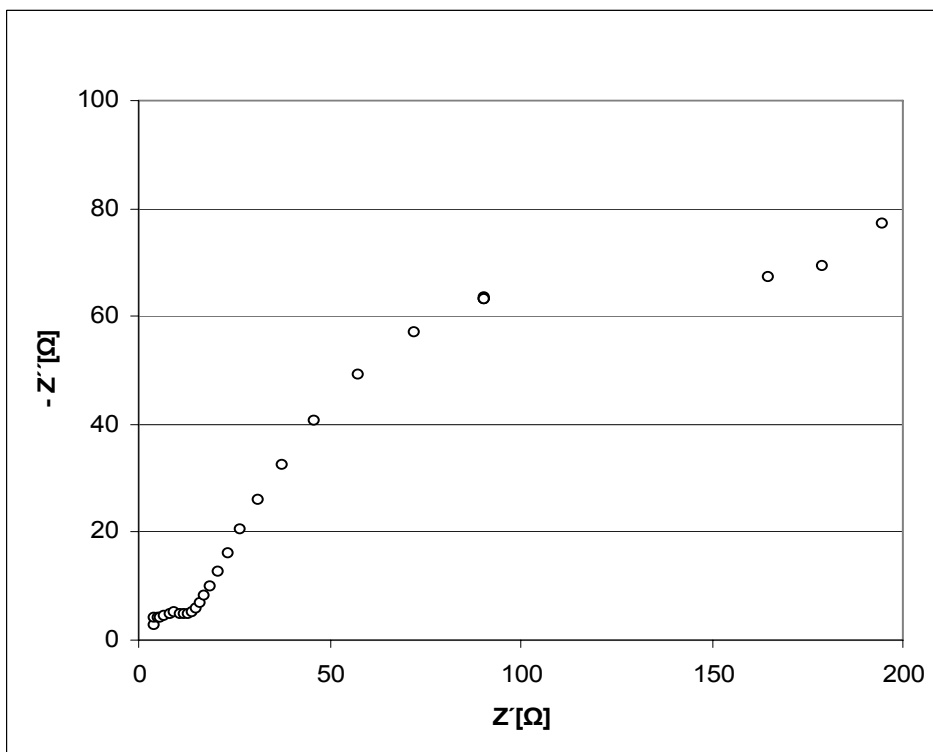


**Obr. 38:** Impedanční charakteristika pro LiBF<sub>4</sub>, Dimethylsulfoxid

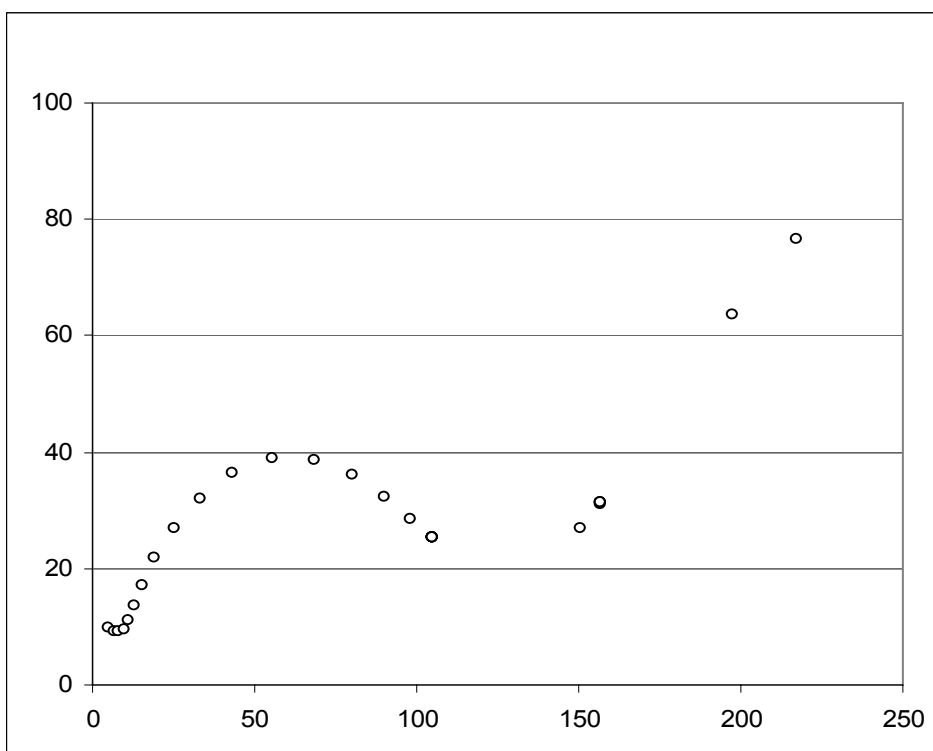


**Obr. 39:** Impedanční charakteristika pro LiPF<sub>6</sub>, Dimethylcarbonat





**Obr. 40:** Impedanční charakteristika pro LiPF<sub>6</sub>, Dimethylformamid



**Obr. 41:** Impedanční charakteristika pro LiPF<sub>6</sub>, Propylencarbonat

## 5 Závěr

Cílem této práce bylo sledovat závislost a dosaženou velikost kapacity sestavených superkondenzátorů, pro různá aprotická rozpouštědla dimethylformamid, propylencarbonat, dimethylsulfoxid a dimethylcarbonat.

Všechny tyto aprotické elektrolity byla vyrobeny  $0.5 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Jejich výroba a praktické výpočty, stejně jako složení elektrod je uvedeno v experimentální části. K měření kapacity a její závislost na napětí byl použit potenciostat Autolab. Soli, které byly použity při výrobě elektrolytu byly ve formě  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ . U soli  $\text{LiClO}_4$  bylo dosaženo nejlepší kapacity u rozpouštědla propylencarbonát s kapacitou 4.65 F/g. Pro sůl  $\text{LiBF}_4$  bylo dosaženo nejlepšího výsledku u rozpouštědla dimethylsulfoxid, u něhož byla naměřena kapacita 2.15 F/g. Také zde můžeme počítat propylencarbonat s dosaženou kapacitou 2.1 F/g. Poslední měřený vzorek elektrolytu obsahoval sůl ve formě  $\text{LiPF}_6$ , kde bylo dosaženo u všech čtyř aprotických rozpouštědel mnohem větších kapacit než u předešlých vzorků. Kapacita o velikosti 43.36 F/g byla dosažena u rozpouštědla dimethylformamid, tato kapacita byla také největší ze všech změřených vzorků. Problémy související s měřením kapacity pomocí cyklické voltametrie byly následující.

U aprotického elektrolytu  $\text{LiBF}_4$  (dimethylcarbonát) jsme byly omezeni napětím v rozsahu 2-2.3 V, protože nebylo možno tomuto systému nastavit taková napětí, aby nedošlo ke zkreslení měřených dat. Na obr.č.24 je jasně vidět, že od napětí 2.29 V dochází v charakteristice k poklesu průběhu, způsobenému chybně změřenými daty. Tento problém byl také u aprotického elektrolytu  $\text{LiPF}_6$  (dimethylformamid), kde se napětí pohybovalo v rozmezí od 0-0.92 V. Navíc u aprotického elektrolytu formy  $\text{LiPF}_6$  (dimethylsulfoxid) docházelo během měření k narušení struktury elektrody.

V další části experimentu byla vyzkoušena metoda impedanční spektroskopie (měření bylo uskutečněno softwarem FRA). Pomocí dvou obvodových zapojení byla simulována elektrochemickou dvojvrstvou porézních materiálu (elektrod). Zapojení daných obvodů je vidět na obrázcích 31.a), 31.b), kde jsem studoval kapacitu pro aprotický elektrolyt dimethylcarbonat se solí ve formě  $\text{LiClO}_4$ . V prvním zapojení, které neobsahovalo prvky charakterizující vlastnosti stavu povrchu elektrody při nabíjení (tyto vlastnosti jsou reprezentovány prvky  $R_{ss}$  a  $C_{ss}$ ), se mi nepodařilo najít takové hodnoty jednotlivých součástí v obvodu, aby se průběh simulace tohoto obvodu přesně shodoval s naměřenými daty. Zejména v oblasti nízkých frekvencí byla chyba značná. Výsledná adsorbční kapacita byla zatížena chybou o velikosti 4 řádů. U druhého zapojení byla simulace daleko přesnější a průběh přesněji kopíroval naměřené hodnoty i v oblasti nízkých frekvencí. Velikost jednotlivých veličin daných prvky je vidět v tab.č.3 a tab.č.4. Z těchto dat je vidět, že adsorbční kapacita je  $10^7$  krát větší než kapacita dvojvrstvy, což odpovídá vlastnostem.

porézních materiálů. Výsledná kapacita (adsorpční) není stejná jako kapacita naměřená pomocí cyklické voltametrie a je přibližně 1.72 F/g, což je 2.14 krát nižší kapacita, než byla naměřena pomocí metody cyklické voltametrie. Tento obvod, ale mnohem lépe charakterizoval vlastnosti elektrody a také výsledná kapacita je mnohem blíže hodnotám, které byly naměřeny pomocí cyklické voltametrie. Dále bych doporučil vyzkoušet různé roztoky těchto aprotických elektrolytů se soli formy  $\text{LiPF}_6$ , kde bylo dosaženo největších kapacit. Také by bylo vhodné pokračovat měření kapacit elektrod metodou impedanční spektroskopie, která nám dává informace jak o chování systému tak informace jednotlivých vlastnostech tohoto systému a dějích, které v něm probíhají.

## 6 Použitá literatura

- [1] TÁBORSKÁ, E., SLÁMA, J. LÉKAŘSKÁ Chemie I, 2003. 134 stran. ISBN 80-210-2534-4.
- [2] BARBAR J., Characterization and Modeling of the Ionomer-Conductor Interface in Ionic Polymer Transducers [cit. 2006-7-01]. Dostupné z WWW: [http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08162005-140651/unrestricted/Barbar\\_Akle\\_Dissertation\\_2005.pdf](http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08162005-140651/unrestricted/Barbar_Akle_Dissertation_2005.pdf)
- [3] Theory and practical aspects of electrochemical impedance measurements. Dostupné z WWW: <http://www.yanco.com.tr/products/Eco%20Chemie/Autolab%20application%20note%204.pdf>
- [4] RUTH A. LATHAM, Algorithm Development for Electrochemical Impedance Spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells [cit. 2001]. Dostupné z WWW: [http://www.fuelcon.com/cms/index.php?id=28&file=1A172B0&no\\_cache=1&uid=32](http://www.fuelcon.com/cms/index.php?id=28&file=1A172B0&no_cache=1&uid=32)
- [5] Equivalent Circuits - Diffusion – Warburg [online].c2008, [cit.2001]. Dostupné z WWW: <http://www.consultrsr.com/resources/eis/diffusion.htm>
- [6] The constant phase element [online].c2008, [cit.2001]. Dostupné z WWW: <http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm>
- [7] Cyklická Voltametrie, Laboratorní práce. Dostupné z WWW: [http://www.vscht.cz/kat/download/lab07\\_cyklovoltametrie.pdf](http://www.vscht.cz/kat/download/lab07_cyklovoltametrie.pdf)
- [8] FABIO LA MANTIA, JENS VETTER, PETR NOVÁK, Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 12, 1 May 2008, Pages 4109-4121. Dostupné z WWW: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TG0-4RHP9CM-4&\\_user=10&\\_coverDate=05%2F01%2F2008&\\_alid=734469410&\\_rdoc=2&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5240&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=121&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=42ae8444e02d49314420d04f9b2495ce](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4RHP9CM-4&_user=10&_coverDate=05%2F01%2F2008&_alid=734469410&_rdoc=2&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=121&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=42ae8444e02d49314420d04f9b2495ce)
- [9] BRIAN E. Conway, Electrochemical encyclopedia [online].c2003, [cit.13.1.2007]. Dostupné z WWW: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>
- [10] SLUYTERS M., Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. [cit. 1994]. Dostupné z WWW: <http://old.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6609x1831.pdf>

- [11] DIGBY D. MACDONALD, A Brief History of Electrochemical Impedance Spectroscopy [online]. Dostupné z WWW: <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0273.pdf>
- [12] Superkapacitory [online], [cit.22.04.2008]. Dostupné z WWW: <http://www.ecom.cz/>
- [13] SEDLÁČEK, J., VALSA, J., Elektrotechnika II. Dostupné z WWW: <http://www.feec.vutbr.cz/et/index.php?obor=B-MET>
- [14] Kocian, M.: Materiály pro elektrochemické superkondenzátory, Disertační práce, Brno; 1/2005

## 7 Seznam použitých zkratk a symbolů

$Z_w$	- Warburgova impedance [ $S \cdot s^{-0.5}$ ]
$G_{lc}$	- kapacita dvojvrstvy [ $F \cdot g^{-1}$ ]
Vlč	- vodivost svodového proudu [ $S \cdot g^{-1}$ ]
Rad	- adsorpční odpor [ $\Omega \cdot g^{-1}$ ]
Cad	- adsorpční kapacita [ $F \cdot g^{-1}$ ]
W	- warburg element [ $S \cdot s^{0.5} \cdot g^{-1}$ ]
Css	- kapacita, která souvisí se stavem povrchu elektrody při nabíjení [ $F \cdot g^{-1}$ ]
Rss	- odpor související se stavem povrchu elektrody při nabíjení [ $\Omega \cdot g^{-1}$ ]
n	- vyjadřuje sklon polopřímky prvku CPE
PTFE	- teflon (polytetrafluoroethylene)
Q	- prostorový náboj [C]
R	- elektrický odpor [ $\Omega$ ]
GPES	- General Purpose Electrochemical System ( program pro AUTOLAB )
FRA	- Frequency Response Analyzer System ( program pro AUTOLAB )
C	- kapacita [F]
$Z'$	- reálná složka impedance [ $\Omega$ ]
$Z''$	- imaginární složka impedance [ $\Omega$ ]
v	- rychlost polarizace [ $V \cdot s^{-1}$ ] ( scan rate )
$\epsilon_0$	- permitivita vakua [ $F \cdot m^{-1}$ ] ( $\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ )
$\epsilon_r$	- relativní permitivita
$j$	- imaginární číslo $\sqrt{-1}$
$\omega$	- úhlová frekvence [ $rad \cdot s^{-1}$ ]
$1^\circ$	- úhlový stupeň
$\theta$	- velikost úhlu v obloukové míře [rad]
EDLC	- kapacita elektrické dvojvrstvy (electric double-layer capacitance)
LiCLO <sub>4</sub>	- Lithium perchlorate

$\text{LiBF}_4$	- Lithium tetrafluoroborate
$\text{LiPF}_6$	- Lithium hexafluorophosphate
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	- Dimethylcarbonat
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	- Dimethylformamid
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	- Propylencarbonat
$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	- Dimethylsulfoxid